

11;12

Фазовые превращения в пленках, осажденных лазерной абляцией Hf в атмосфере кислорода

© А.Г. Багмут, И.А. Багмут, В.А. Жучков, М.О. Шевченко

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина
e-mail: Bagmut@kpi.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 29 июля 2011 г.)

Изучены структура и фазовые превращения при отжиге пленок диоксида гафния, полученных импульсным лазерным распылением мишени Hf в атмосфере кислорода. Исследования проведены с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и электронографии. Установлено формирование аморфной, тетрагональной, ромбической и моноклинной фаз HfO₂. Для тетрагональной модификации HfO₂ проявляется эффект эпитаксии на подложке (001) KCl. При отжиге аморфной пленки как в вакууме, так и в воздушной атмосфере происходит ее кристаллизация с образованием моноклинной модификации HfO₂. Воздействие на аморфную пленку электронного луча в вакууме сопровождается образованием ромбической и моноклинной модификаций HfO₂. При переходе от ромбической к моноклинной модификации HfO₂ имеет место фазовый размерный эффект. На заключительном этапе кристаллизации доминирующей составляющей является моноклинная модификация, представленная дендритными кристаллами HfO₂.

Введение

Диоксид гафния относится к числу оксидов высшей огнеупорности. Температура плавления HfO₂ составляет 3170 ± 20 К. Он отличается высокой стойкостью к воздействию кислот и щелочей [1]. Устойчивой модификацией диоксида гафния (HfO₂) вплоть до 1923 К является моноклинная модификация. Данные о ее структуре приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data (JCPDC): $a = 0.51157$, $b = 0.51819$, $c = 0.52851$ nm, $\beta = 99.259^\circ$ (файл 43-1017C). Выше 1923 К эта модификация переходит в тетрагональную с параметрами $a = 0.514$, $c = 0.525$ nm (файл 08-0342 таблиц JCPDC). Существует и орторомбическая модификация HfO₂, для которой $a = 0.5008$, $b = 0.5062$, $c = 0.5223$ nm (файл 21-0904 таблиц JCPDC).

Интерес к диоксиду гафния в тонкопленочном состоянии обусловлен его высокой диэлектрической прочностью (16–45), термодинамической устойчивостью и значением ширины запрещенной зоны. Эти качества предполагают возможность его использования для замены SiO₂, применяемого в качестве подзатворного диэлектрика в приборах на основе структур металл–диэлектрик–полупроводник [2]. Для получения пленок часто используют методы гидридной эпитаксии (MOCVD) и молекулярного наплаивания (ALD). Естественно, что пленки, синтезированные разными методами, имеют разную микроструктуру. В частности, тенденция к формированию аморфных пленок HfO₂ сильнее выражена при использовании метода ALD [2]. Аморфные слои HfO₂ по методу ALD были получены при температуре роста $T_G = 500$ К, а кристаллические — в интервале $T_G = 570–1200$ К [3]. Кристаллические пленки содержали моноклинную фазу HfO₂ независимо от типа подложки (монокристаллический Si или аморфный SiO₂). В этом случае, согласно данным дифракции рентгенов-

ских лучей, параметры моноклинной фазы следующие: $a = 0.5117$, $b = 0.5157$, $c = 0.5285$ nm и $\beta = 99.26^\circ$.

Влияние подложки на структуру пленок HfO₂, полученных с помощью метода ALD, отмечено в [4]. Так, на подложках SiO₂, полученных термическим окислением кремния, формировались поликристаллические пленки, содержащие моноклинную, тетрагональную и ромбические фазы. На подложках SiO₂, полученных химическим окислением кремния, формировались аморфные пленки.

Высокотемпературную кубическую фазу HfO₂ с параметром кристаллической решетки $a_0 = 0.513$ nm наблюдали в приповерхностных слоях образцов, выращенных по методу ALD при температуре подложки $T_S = 1153–1213$ К [5]. При этом основная масса вещества диоксида гафния имела моноклинную решетку. Исследовать поверхностные слои пленки позволяла методика дифракции быстрых электронов на отражение. Показано, что малый размер кристаллов (6–9 nm) и недостаток кислорода в поверхностном слое пленки являются факторами, предотвращающими трансформацию кубической фазы HfO₂ в моноклинную фазу.

При импульсном лазерном осаждении (ИЛО) вещества образование и рост на подложке кластеров происходит в неравновесных условиях, предопределяющих в дальнейшем возможность формирования метастабильных структурных состояний. Лазерным распылением мишени диоксида циркония (ZrO₂), являющегося структурным аналогом HfO₂, на подложках (100) Si были получены пленки высокотемпературной кубической фазы ZrO₂ [6]. В работе [7] установлено, что метод импульсного лазерного распыления мишени Hf в атмосфере кислорода с последующей конденсацией продуктов лазерной эрозии на подложке применим для получения пленок диоксида гафния как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях.

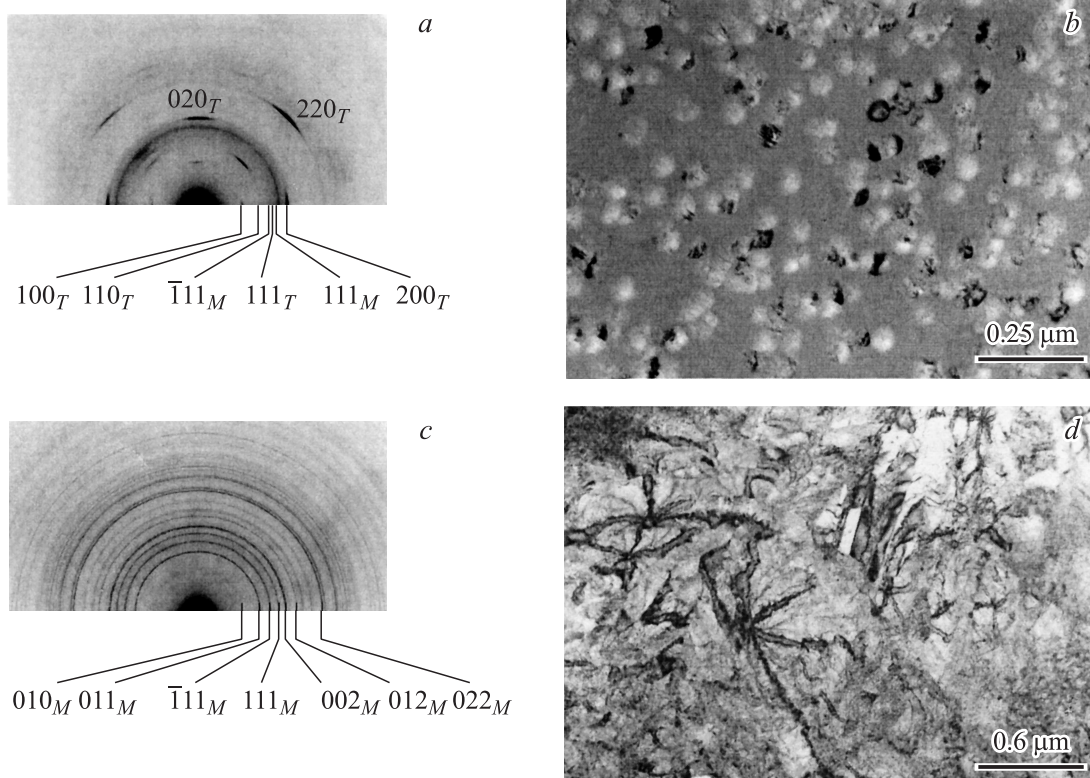


Рис. 1. Структура пленок, полученных импульсным лазерным распылением мишени Hf в атмосфере кислорода: *a, b* — электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки HfO₂, осажденной при $T_S = 410$ К; *c, d* — электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки HfO₂, осажденной при $T_S = 290$ К после отжига на воздухе при 770 К длительностью 20 min. Контраст на электронограммах инвертирован.

Цель настоящей работы состояла в получении и исследовании структуры и фазовых превращений при отжиге пленок, осажденных по методу лазерной абляции Hf в атмосфере кислорода.

Методика

Образцы получали посредством импульсного лазерного распыления гафния в атмосфере кислорода. Пароплазменный поток осаждали как на ориентирующие подложки, которыми служили монокристаллы KCl в ориентации (001), так и на нейтральные подложки KCl, покрытые тонким слоем атмосферного углерода. Подробности использования метода ИЛО приведены в [8]. Использовали импульсное излучение наносекундной длительности лазера с длиной волны 1.06 μm , работающего в режиме модулированной добротности. Его вводили в испарительную камеру и фокусировали на вращающейся мишени, изготовленной из пластины Hf высокой чистоты. Частота следования импульсов лазерного излучения составляла 25 Hz. Толщину пленок варьировали в интервале 28–30 nm, а температуру подложки T_S — в интервале 290–700 К. Распыление мишени Hf проводили в атмосфере кислорода при давлении $P(\text{O}_2) \sim 0.13$ Pa в проточном режиме.

Структурные исследования проводили с помощью методов электронографии и просвечивающей электронной микроскопии. Использовали электронные микроскопы ЭМ-100Л и ПЭМ-100-01, работающие при ускоряющем напряжении 100 kV. Фазовые превращения в пленках инициировали следующими видами воздействий.

1. Термическим нагревом пленки на поддерживающей сетке в воздушной атмосфере в муфельной печи.
2. Отжигом в вакууме в колонне электронного микроскопа с помощью специализированной приставки для нагрева, входящей в комплект поставки микроскопа ЭМ-100Л.
3. Радиационным воздействием интенсивного электронного луча в вакууме (в колонне микроскопа) на локальный участок аморфной пленки.

Результаты и их обсуждение

Структура и фазовое состояние конденсированных пленок

Установлено, что в зависимости от температуры подложки T_S осаждение пароплазменного потока Hf в атмосфере кислорода приводит к формированию следующих структурно-фазовых состояний. В интервале

Результаты электронографического анализа пленок, осажденных импульсным лазерным распылением мишени Hf в атмосфере кислорода

Номер линии	Осаждение при $T_S = 410$ К				Осаждение при $T_S = 290$ К и последующий отжиг пленки на воздухе при 770 К		
	d, nm	hkl	d, nm т. фаза JCPDS Card 08-0342	d, nm м. фаза JCPDS Card 43-101	d, nm	hkl	d, nm м. фаза JCPDS Card 43-101
1	0.5145	$(100)_T$	0.5140		0.5190	$(010)_M$	0.5182
2	0.3627	$(110)_T$	0.3635		0.3693	$(011)_M$	0.3676
3	0.3177	$(\bar{1}11)_M$		0.3147	0.3178	$(\bar{1}11)_M$	0.3147
4	0.3010	$(111)_T$	0.2988		0.2840	$(111)_M$	0.2823
5	0.2853	$(111)_M$		0.2823	0.2606	$(002)_M$	0.2608
6	0.2552	$(200)_T$	0.2555		0.2333	$(012)_M$	0.2330
7	0.2301	$(120)_M$		0.2305	0.2182	$(102)_M$	0.2179
8	0.1808	$(220)_T$	0.1811		0.2020	$(112)_M$	0.2008
9	0.1623	$(310)_T$	0.1623		0.1847	$(022)_M$	0.1838
10	0.1552	$(311)_T$	0.1546		0.1813	$(220)_M$	0.1808
11					0.1682	$(202)_M$	0.1683
					0.1649	$(013)_M$	0.1648

Примечание. T — тетрагональная фаза HfO_2 ; M — моноклинная фаза HfO_2 .

$T_S = 290$ – 360 К формируются аморфные пленки. Повышение температуры конденсации инициирует формирование в пленке кристаллической фазы HfO_2 . На электронно-микроскопическом уровне в аморфной матрице зародыши кристаллической фазы HfO_2 размером $D \approx 10$ нм были выявлены при $T_S = 370$ К. Размер выделений и объемная доля кристаллической фазы монотонно увеличиваются с ростом T_S . На рис. 1, a и b соответственно представлены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение двухфазной пленки, осажденной при $T_S = 410$ К. Средний размер кристаллических выделений в аморфной матрице $\langle D \rangle \approx 60$ нм. Результат расшифровки электронограммы рис. 1, a представлен в таблице. Согласно таблице, кристаллическая фаза в пленке представлена тетрагональной и моноклинной модификациями HfO_2 . Тип и расположение рефлексов на электронограмме свидетельствует о том, что кристаллы моноклинной модификации HfO_2 не имеют преимущественной ориентации относительно подложки (001) KCl. В то же время кристаллы тетрагональной модификации HfO_2 растут в параллельной относительно подложки ориентации с соблюдением соотношения

$$[100](001)\text{HfO}_2 // [100](001) \text{KCl}. \quad (1)$$

Ось зоны кристаллов соответствует направлению $[001]$ HfO_2 .

Отсутствие преимущественной ориентации у кристаллов моноклинной модификации HfO_2 и ее наличие у кристаллов тетрагональной модификации HfO_2 свидетельствуют о различном характере распределения этих фаз по толщине пленки. Большая часть кристаллов тетрагональной модификации HfO_2 формируется вблизи подложки (001) KCl и испытывает ее ориентирующее воздействие. Кристаллы моноклинной модификации

HfO_2 образуются на более поздних стадиях формирования пленки вблизи ее свободной поверхности. Они не испытывают ориентирующего влияния подложки, поскольку экранированы от нее аморфным слоем HfO_2 .

Влияние ориентирующей подложки (001) KCl проявляется также и в инициации самого процесса формирования кристаллической фазы в пленке. Пассивация поверхности (001) KCl слоем аморфного углерода препятствует образованию кристаллической фазы в пленке. На поверхности аморфного углерода при той же температуре $T_S = 410$ К формируется аморфная пленка HfO_2 .

При $T_S \geq 640$ К формируется кристаллическая пленка HfO_2 . При этом тетрагональная фаза HfO_2 сохраняет ориентационное соотношение (1).

Фазовые превращения при отжиге пленок

Условия отжига аморфных лазерных конденсаторов определяют структуру и фазовый состав пленок HfO_2 . На рис. 1, c и d соответственно представлены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки HfO_2 , осажденной при $T_S = 290$ К после отжига на воздухе (в муфельной печи) при 770 К длительностью 20 мин. Результат расшифровки электронограммы представлен в таблице. Согласно таблице, после отжига кристаллическая фаза в пленке представлена исключительно моноклинной модификацией HfO_2 . Тип и расположение рефлексов на электронограмме рис. 1, c свидетельствуют о том, что кристаллы моноклинной модификации HfO_2 образуют поликристаллическую пленку без преимущественной ориентации. Аналогичный результат имел место при термическом отжиге аморфной пленки в вакууме в колонне электронного микроскопа.

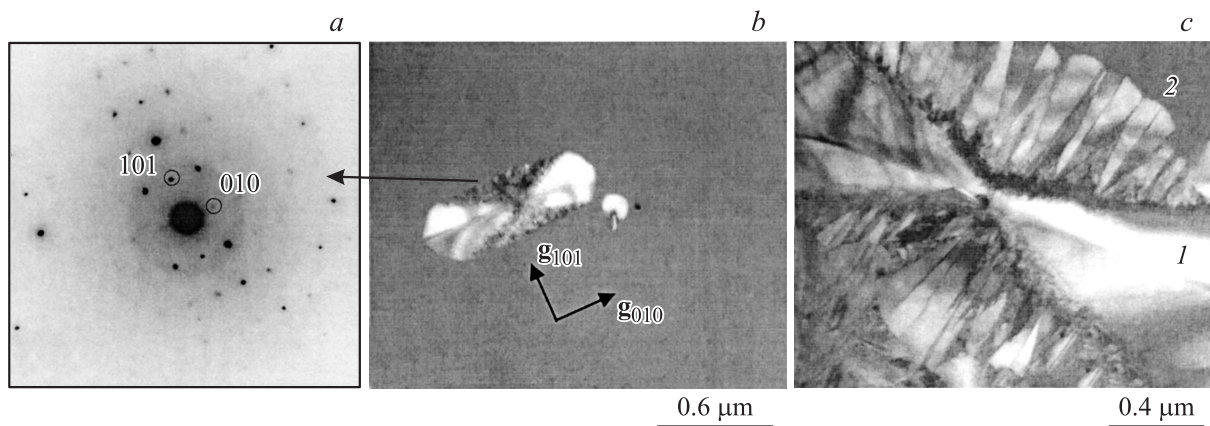


Рис. 2. Одностадийная кристаллизация электронным лучом аморфного HfO_2 , осажденного при $T_s = 290$ К: *a* — картина микродифракции от кристаллического зародыша HfO_2 моноклинной модификации; *b, c* — электронно-микроскопическое изображение зародыша и дендрита с ветвями первого (*1*) и второго (*2*) порядков.

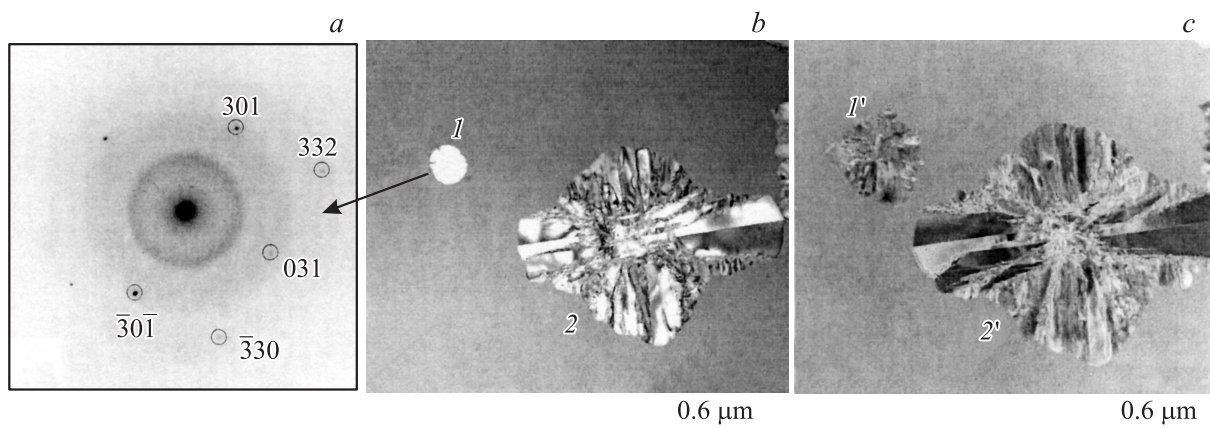


Рис. 3. Двухстадийная кристаллизация электронным лучом аморфного HfO_2 , осажденного при $T_s = 290$ К: *a* — картина микродифракции от кристаллического зародыша HfO_2 ромбической модификации; *b, c* — электронно-микроскопическое изображение двух последовательных стадий кристаллизации пленки.

Иная картина имела место при радиационном воздействии электронного пучка на локальный участок аморфной пленки. В этом случае кристаллизация аморфного слоя сопровождалась образованием не только моноклинной, но и ромбической модификации HfO_2 . Выявлено два варианта кристаллизации. В обоих случаях на заключительном этапе превращения доминирующей составляющей являлась моноклинная модификация HfO_2 .

Одностадийное превращение протекает без изменения типа кристаллической решетки растущего зародыша. В области воздействия электронного пучка формируется кристалл HfO_2 с моноклинной структурой, из которого по мере роста образуется дендрит. Все ветви дендрита сохраняют моноклинную структуру. На рис. 2 представлены картина микродифракции и электронно-микроскопические изображения зародыша и дендрита с ветвями первого и второго порядков. Согласно картине микродифракции, зародыш имеет моноклинную решетку. Ось зоны кристалла направлена по $[10\bar{1}] \text{HfO}_2$.

Двухстадийное превращение происходит с изменением типа кристаллической решетки растущего зародыша. На рис. 3 представлены картина микродифракции и электронно-микроскопическое изображение двух последовательных стадий кристаллизации пленки. Под воздействием электронного луча в пленке зарождаются и растут кристаллы округлой формы ромбической модификации, подобные кристаллу *1* на рис. 3, *b*. Картина микродифракции от кристалла *1* показана на рис. 3, *a*. Для наглядности слабые отражения ромбической модификации HfO_2 обведены кружками. Эти рефлексы принадлежат зоне, ось которой направлена по $[11\bar{3}] \text{HfO}_2$ ромбической модификации. Когда размер кристалла превышает критический ($0.1\text{--}0.4 \mu\text{m}$), то он расщепляется на блоки (кристалл *1'* на рис. 3, *c*), из которых формируются ветви дендритов. Кристаллическая решетка дендритных ветвей соответствует моноклинной модификации HfO_2 (дендриты *2* и *2'* на рис. 3, *b* и *c* соответственно).

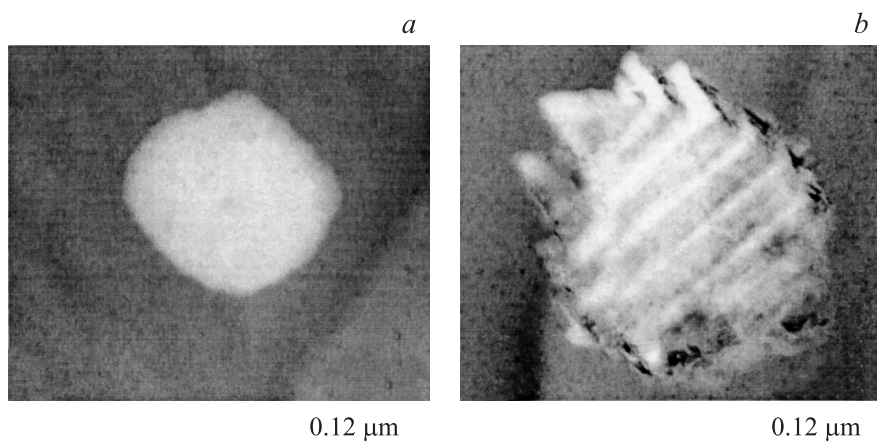


Рис. 4. *a* — кристаллический зародыш HfO_2 ромбической модификации в аморфной матрице; *b* — пластины низкотемпературной моноклинной модификации в ромбической матрице HfO_2 .

Заключение

Метод импульсного лазерного распыления мишени Hf в атмосфере кислорода с последующей конденсацией продуктов лазерной эрозии на подложке применим для получения пленок диоксида гафния. При комнатной температуре подложки формируется аморфная пленка HfO_2 . Повышение температуры конденсации инициирует формирование в пленке кристаллической фазы, представленной тетрагональной и моноклинной модификациями HfO_2 . На ориентирующих подложках кристаллическая фаза формируется при более низких температурах по сравнению с нейтральными подложками. Эффект эпитаксии проявляется для тетрагональной модификации HfO_2 . При отжиге аморфных пленок на воздухе и при термическом нагреве аморфных пленок в вакууме происходит кристаллизация HfO_2 с образованием моноклинной кристаллической решетки.

Радиационное воздействие электронного луча в вакууме инициирует превращение аморфная фаза–кристалл. Превращение сопровождается образованием ромбической и моноклинной модификаций HfO_2 . На финальном этапе кристаллизации доминирующей составляющей является моноклинная модификация, представленная дендритными кристаллами HfO_2 . Дендриты образуются из зародышей HfO_2 моноклинной и ромбической модификаций. Во втором случае проявляется размерно-фазовый эффект. Кристалл HfO_2 ромбической модификации, достигнув критического размера ($0.1\text{--}0.4\ \mu\text{m}$), претерпевает структурное превращение, носящее, по-видимому, мартенситный характер (рис. 4, *a*). Низкотемпературная моноклинная модификация HfO_2 формируется в виде пластин или игл (рис. 4, *b*) в ромбической матрице HfO_2 в результате сдвигового бездиффузионного фазового превращения. Наличие фазового размерного эффекта в пленках, полученных по методу ИЛО, находится в качественном согласии с данными работы [5], где показано, что малый размер кристаллов является фак-

тором, предотвращающим трансформацию кубической фазы HfO_2 в моноклинную фазу.

Список литературы

- [1] Глушкова В.Б., Кравчанская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1984. 176 с.
- [2] Соколов А.А., Овчинников А.А., Лысенков К.М. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 131–136.
- [3] Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. // Thin Sol. Films. 2004. Vol. 466. P. 41–47.
- [4] Ho V.-Y., Gong H., Wilk G.D. et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N 3. P. 1477–1481.
- [5] Aarik J., Aidla A., Mändar H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2001. Vol. 173. P. 15–21.
- [6] Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 98–102.
- [7] Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Шевченко М.О. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 1. С. 45–50.
- [8] Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 102–110.