

06

Электронно-микроскопическое исследование тонкопленочных лазерных конденсатов HfO_2

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

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

Поступило в Редакцию 22 июня 2011 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии исследованы пленки диоксида гафния, полученные импульсным лазерным распылением Hf в атмосфере кислорода. Выявлены условия образования аморфной фазы, а также тетрагональной и моноклинной модификации 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 на воздухе аморфная пленка кристаллизуется с образованием моноклинной модификации HfO_2 .

Устойчивой модификацией диоксида гафния (HfO_2) вплоть до 1923 К является моноклинная модификация. Данные о ее структуре приведены в таблицах International Center for Diffraction Data — JCPDC: $a = 0.51157 \text{ nm}$, $b = 0.51819 \text{ nm}$, $c = 0.52851 \text{ nm}$, $\beta = 99.259^\circ$ (файл 43-1017 C). Выше 1923 К эта модификация переходит в тетрагональную с параметрами $a = 0.514 \text{ nm}$, $c = 0.525 \text{ nm}$ (файл 08-0342 таблиц JCPDC). Существует и орторомбическая модификация HfO_2 , для которой $a = 0.5008 \text{ nm}$, $b = 0.5062 \text{ nm}$, $c = 0.5223 \text{ nm}$ (файл 21-0904 таблиц JCPDC). Интерес к диоксиду гафния в тонкопленочном состоянии обусловлен его высокой диэлектрической проницаемостью (16–45), термодинамической устойчивостью и значением ширины запрещенной зоны. Эти качества предполагают возможность его использования для замены SiO_2 , применяемого в качестве подзатворного диэлектрика в приборах на основе структур металл–диэлектрик–полупроводник [1].

Для получения пленок часто используют методы гидридной эпитаксии (MOCVD) и молекулярного наплавления (ALD). Естественно, что пленки, синтезированные разными методами, имеют разную микроструктуру. В частности, тенденция к формированию аморфных пленок HfO_2 , сильнее выражена при использовании метода ALD [1]. Аморфные слои HfO_2 методом ALD были получены при температуре роста $T_G = 500 \text{ K}$, а кристаллические — в интервале $T_G = 570\text{--}1200 \text{ K}$ [2]. Кристаллические пленки содержали моноклинную фазу HfO_2 независимо от типа подложки (монокристаллический Si или аморфный SiO_2).

Влияние подложки на структуру пленок HfO_2 , полученных методом ALD, отмечено в [3]. Так, на подложках SiO_2 , полученных термическим окислением кремния, формировались поликристаллические пленки, содержащие моноклинную, тетрагональную и ромбические фазы. На подложках SiO_2 , полученных химическим окислением кремния, формировались аморфные пленки.

Высокотемпературную кубическую фазу HfO_2 с параметром кристаллической решетки $a_0 = 0.513 \text{ nm}$ наблюдали в приповерхностных слоях образцов, выращенных методом ALD при температуре подложки $T_s = 1153\text{--}1213 \text{ K}$ [4]. При этом основная масса вещества диоксида гафния имела моноклинную решетку. Показано, что малый размер кристаллов (6–9 nm) и недостаток кислорода в поверхностном слое пленки являются факторами, предотвращающими трансформацию кубической фазы HfO_2 в моноклинную.

При импульсном лазерном осаждении вещества образование и рост на подложке кластеров происходит в неравновесных условиях, предопределяющих в дальнейшем возможность формирования метастабильных структурных состояний. Лазерным распылением мишени диоксида циркония (ZrO_2), являющегося структурным аналогом HfO_2 , на подложках (100)Si были получены пленки высокотемпературной кубической фазы ZrO_2 [5].

Цель данной работы состояла в получении и исследовании структуры и фазовых превращений при отжиге пленок, осажденных методом лазерной абляции Hf.

Образцы готовили посредством импульсного лазерного распыления гафния в атмосфере кислорода. Пароплазменный поток осаждали как на ориентирующие подложки (монокристаллы (001)KCl), так и на нейтральные подложки (слои аморфного углерода). Применяли стандартную технологию лазерного осаждения [6]. Использовали импульсное

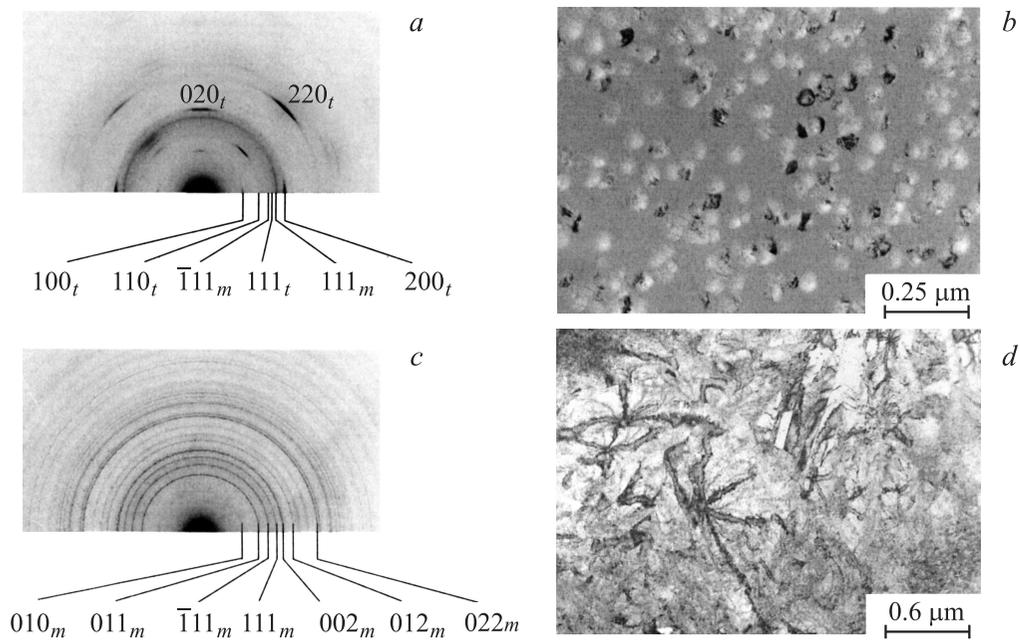
Результаты электронографического анализа пленок, осажденных лазерным распылением мишени Hf в атмосфере кислорода

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	hkl
1	0.5145	$(100)_t$	0.5190	$(010)_m$
2	0.3627	$(110)_t$	0.3693	$(011)_m$
3	0.3177	$(\bar{1}11)_m$	0.3178	$(\bar{1}11)_m$
4	0.3010	$(111)_t$	0.2840	$(111)_m$
5	0.2853	$(111)_m$	0.2606	$(002)_m$
6	0.2552	$(200)_t$	0.2333	$(012)_m$
7	0.2301	$(120)_m$	0.2182	$(102)_m$
8	0.1808	$(220)_t$	0.2020	$(112)_m$
9	0.1623	$(310)_t$	0.1847	$(022)_m$
10	0.1552	$(311)_t$	0.1813	$(220)_m$

t — тетрагональная фаза HfO_2 ; m — моноклинная фаза HfO_2 .

излучение лазера наносекундной длительности с длиной волны $1.06 \mu\text{m}$. Толщина пленок t составляла 28–30 nm. Температуру подложки T_s варьировали в интервале 290–700 К. Распыление Hf проводили в атмосфере кислорода при давлении ~ 0.13 Pa в проточном режиме. Структурные исследования проводились методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии. Фазовые превращения инициировали отжигом пленок на воздухе.

Установлено, что в зависимости от T_s формируются следующие структурно-фазовые состояния. В интервале 290–360 К формируются аморфные пленки. Кристаллическая фаза HfO_2 в аморфной матрице формируется при $T_s > 360$ К. На электронно-микроскопическом уровне зародыши кристаллической фазы размером $D \approx 10$ nm были выявлены при $T_s = 370$ К. С ростом T_s размер выделений и объемная доля кристаллической фазы HfO_2 монотонно возрастают. На рисунке *a* и *b* соответственно представлены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки, осажденной при $T_s = 410$ К. Пленка двухфазная. Средний размер выделений кристаллической фазы в аморфной матрице $\langle D \rangle \approx 60$ nm. Результаты расшифровки электроно-



Электроннограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки HfO_2 , осажденной при $T_S = 410$ К (*a, b*); $T_S = 290$ К после отжига на воздухе при 770 К длительностью 20 мин (*c, d*).

граммы представлены в таблице. Согласно таблице, кристаллическая фаза в пленке представлена тетрагональной и моноклинной модификациями HfO_2 . Тип и расположение рефлексов на электронограмме рисунка *a* свидетельствует о том, что кристаллы моноклинной модификации HfO_2 не имеют преимущественной ориентировки. В то же время кристаллы тетрагональной модификации HfO_2 обнаруживали двухпозиционный рост в параллельной относительно подложки ориентации с соблюдением соотношения:

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

$$[100](001)\text{HfO}_2 // [010](001)\text{KCl}. \quad (1b)$$

Ось зоны кристаллов соответствовала направлению $[001] \text{HfO}_2$.

Отсутствие преимущественной относительно подложки ориентировки у кристаллов моноклинной модификации HfO_2 и ее наличие у кристаллов тетрагональной модификации свидетельствует о различном характере распределения этих фаз по толщине пленки. Большая часть кристаллов тетрагональной модификации HfO_2 формировалась вблизи подложки $(001) \text{KCl}$ и испытывала ее ориентирующее воздействие. Кристаллы моноклинной модификации HfO_2 образовывались на более поздних стадиях формирования пленки вблизи ее ростовой поверхности. Они не испытывали ориентирующего влияния подложки, поскольку были экранированы от нее аморфным слоем HfO_2 .

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

При $T_S \geq 640 \text{ K}$ формируется кристаллическая пленка HfO_2 . При этом кристаллы тетрагональной фазы HfO_2 сохраняют ориентационные соотношения (1a) и (1b).

На рисунке *c* и *d* соответственно представлены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки HfO_2 , осажденной при $T_S = 290 \text{ K}$ после отделения от подложки и отжига на воздухе при 770 K (20 min). Результаты расшифровки электронограммы на рисунке *c* представлены в таблице. Согласно таблице, после отжига кристаллическая фаза в пленке представлена исключительно моноклинной модификацией HfO_2 . Тип и расположение рефлексов на электронограмме,

приведенной на рисунке с, свидетельствует о том, что кристаллы моноклинной модификации HfO_2 образуют поликристаллическую пленку без преимущественной ориентации.

Таким образом, в работе показано, что 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 HfO_2 формируется при более низких температурах по сравнению с нейтральными подложками. Эффект эпитаксии проявляется для тетрагональной модификации HfO_2 . При отжиге на воздухе аморфная пленка кристаллизуется с образованием моноклинной модификации HfO_2 .

Список литературы

- [1] Соколов А.А., Овчинников А.А., Лысенков К.М. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 7. С.131–136.
- [2] Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. // Thin solid films. 2004. V. 466. P. 41–47.
- [3] Ho M.-Y., Gong H., Wilk G.D. et al. // Applied Physics. 2003. V. 93. N 3. P. 1477–1481.
- [4] Aarik J., Aidla A., Mändar H. et al. // Applied Surface Science. 2001. V. 173. P. 15–21.
- [5] Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 2. С. 98–102.
- [6] Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А. Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 8. С. 52–59.