

УДК 544.171.44

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ© 2011 В.В. Каичев^{1*}, Ю.В. Дубинин¹, Т.П. Смирнова², М.С. Лебедев²¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 5 марта 2010 г.

С доработки — 29 марта 2010 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением методики послойного анализа проведено исследование пленок твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы. Продемонстрирована возможность определения структуры твердых бинарных растворов на основе анализа РФЭ спектров.

Ключевые слова: диоксид гафния, оксид алюминия, алюминат гафния, бинарный раствор, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, послойный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки на основе диоксида гафния привлекают внимание исследователей как перспективный диэлектрический материал, способный заменить диоксид кремния в следующем поколении интегральных схем. Как известно, полевые транзисторы, основные элементы интегральных схем, содержат специальный изолирующий слой — тонкую диэлектрическую пленку под затвором, т.е. электродом, управляющим "включением" и "выключением" транзистора. На сегодняшний день миниатюризация КМОП-транзисторов достигла уровня, при котором слой подзатворного диэлектрика из SiO_2 составляет всего лишь 1,2 нм, т.е. около 5 атомных слоев. Фактически достигнут физический предел использования SiO_2 , так как дальнейшее утоньшение слоя диоксида кремния ведет к резкому увеличению тока утечки через диэлектрик затвора и, как следствие, к избыточному тепловыделению. Решением данной проблемы является изготовление слоя подзатворного диэлектрика из материалов с высокой константой диэлектрической проницаемости k [1]. В этом случае слой подзатворного диэлектрика может иметь в несколько раз большую толщину при той же емкости затвора, и, соответственно, падение мощности на затворе может быть снижено более чем на 2 порядка.

Новые диэлектрики (так называемые *high-k* диэлектрики), кроме высокого значения константы диэлектрической проницаемости, должны обладать высокой термической стабильностью и низкой плотностью дефектов в объеме и на границе с кремнием или другим материалом, используемым для изготовления электрода затвора. Кроме того, новые диэлектрики должны легко синтезироваться и иметь сравнительно невысокую стоимость производства. В литературе в качестве наиболее подходящего материала *high-k* диэлектрика рассматривают диоксид гафния [2]. Действительно, применяя различные методы осаждения, в лабораторных условиях достаточно легко синтезировать пленки HfO_2 хорошего качества с высоким значением константы диэлектрической проницаемости в диапазоне от 15 до 20 [3—11]. В то же время исследование вольтамперных характеристик структур HfO_2/Si [12] показало резкое увеличение токов утечки

* E-mail: vvk@catalysis.ru

при уменьшении толщины пленок. Высокие токи утечки определяются наличием большого количества дефектов в структуре поликристаллических пленок [2]. Склонность к кристаллизации в процессе отжига является одним из отрицательных качеств пленок диоксида гафния.

Один из способов получения слоев *high-k* диэлектриков с низким уровнем токов утечки основан на использовании аморфных слоев бинарных растворов на основе оксида гафния — аллюминатов и силикатов гафния [2, 13, 14]. В связи с этим разработка методов синтеза бинарных растворов на основе оксида гафния, а также постановка методики определения гомогенности получаемых твердых растворов являются весьма актуальными задачами. В данной работе проведено исследование пленок твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ на Si, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы. В качестве метода исследования была выбрана рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Метод является элементарно-чувствительным и дает прямую информацию о химическом составе твердых тел. Целью данной работы была разработка методики определения структуры бинарных твердых растворов оксида гафния на основе анализа РФЭ спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$ синтезировали методом химического осаждения из газовой фазы с использованием в качестве исходных веществ $\text{Al}(\text{acac})_3$ (acac = пентан-2,4-дионат) и $\text{Hf}(\text{dpm})_4$, (dpm = 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат). Предварительно были исследованы термические свойства данных соединений: измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и определены термодинамические параметры процессов сублимации [15—17]. Устройство экспериментальной установки и методика химического осаждения пленок описаны ранее [18—20].

Исследование химического состава пленок проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием характеристического излучения MgK_α . Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно калибрована по положению линий $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,00 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,67 эВ) в спектрах поверхности золотой и медной фольги соответственно. Определение относительного содержания элементов в зоне анализа (глубина анализа 3—4 нм) осуществляли по интегральным интенсивностям РФЭС линий с учетом коэффициентов атомной чувствительности [21]. Для определения профиля концентраций элементов по глубине использовали методику послойного анализа. Послойное травление проводили ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ. Плотность тока составляла ~ 30 мкА/см², что соответствует скорости снятия слоев ~ 2 нм/мин [22]. Для детального анализа применяли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли [23] экспериментальную кривую раскладывали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении. Форму линий аппроксимировали в виде свертки функций Лоренца и Гаусса [24]. Для калибровки шкалы энергии связи использовали линию $\text{C}1s$, относящуюся к углероду в составе поверхностных углеводородных примесей ($E_{\text{св}} = 284,80$ эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокие токи утечки в пленках чистого оксида гафния определяются склонностью HfO_2 к кристаллизации в процессе отжига, являющегося необходимой стадией технологического процесса изготовления структур металл/диэлектрик/полупроводник. Как известно, основной вклад дают токи утечки по межзеренным границам. Соответственно, для получения слоев *high-k* диэлектриков с низким уровнем токов утечки целесообразно использовать аморфные бинарные растворы на основе оксида гафния. Склонность HfO_2 к кристаллизации определяется высокой долей ионной составляющей в химической связи Hf—O. Уменьшение степени ионности связей возможно при использовании твердых растворов на основе аллюминатов или силикатов гафния. В этом случае наблюдается незначительное падение константы диэлектрической проницаемости и резкое уменьшение токов утечки. Для разработки технологии получения таких слоев необходимо не только изучать особенности синтеза твердых растворов, но и научиться опреде-

лять их структуру. Так, например, для пленок $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ важным параметром является однородность распределения катионов алюминия в структуре пленки. Иными словами, важно получить твердый раствор, в котором катионы алюминия и гафния равномерно расположены в общей кристаллической решетке. В случае неоднородного распределения катионов будет наблюдаться склонность к кристаллизации материала пленки с образованием кристаллитов HfO_2 и Al_2O_3 .

Так как практический интерес имеют аморфные пленки, то изучение их структуры с помощью дифракционных методов не представляется возможным. Одним из наиболее подходящих методов для определения структуры твердых растворов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Метод РФЭС на протяжении многих лет активно используется для определения химического состава и электронного строения атомов, молекул и твердых тел. В силу своей универсальности и высокой поверхностной чувствительности метод идеально подходит, в том числе, и для изучения тонких металлических и диэлектрических пленок. Действительно, все элементы, кроме водорода и гелия, дают характерный фотоэлектронный спектр, по которому они могут быть легко идентифицированы. Более того, положение линий фотоэлектронного спектра чувствительно к химическому состоянию соответствующего элемента — изменение степени окисления химического элемента на единицу в среднем приводит к сдвигу РФЭС линий на 1 эВ [21, 25, 26]. Концентрация элемента в зоне анализа прямо пропорциональна интегральной интенсивности соответствующей линии в спектре РФЭ, причем коэффициенты пропорциональности (атомные факторы чувствительности [21]) определены практически для всех стабильных химических элементов. Глубина анализа определяется средней длиной свободного пробега электронов в твердом теле и составляет несколько нанометров. Применение методики послойного анализа, основанной на последовательном травлении поверхности пучком ионов благородных газов и записи спектров РФЭ, позволяет определять профиль распределения элементов по глубине с точностью 5—10 % для пленок субмикронной толщины [22].

Несмотря на все вышеперечисленные достоинства, применение метода РФЭС для исследования химического состава диэлектрических пленок, в том числе и на основе HfO_2 , затруднено вследствие эффекта дифференциальной зарядки. Оксид гафния является диэлектриком с очень низкой проводимостью. Как результат, накапливаемый в ходе эмиссии фотоэлектронов заряд в объеме пленки существенно отличается от заряда в поверхностном слое углеводородных примесей. Соответственно, электроны, эмитированные с уровней $\text{C}1s$ и $\text{Hf}4f_{7/2}$, претерпевают различные потери кинетической энергии, что, в свою очередь, приводит к различным сдвигам спектров $\text{C}1s$ и $\text{Hf}4f_{7/2}$ по шкале энергии связи. Сложность выбора корректной калибровки шкалы энергии связи приводит к существенному разбросу значений энергии связи $\text{Hf}4f_{7/2}$ гафния в структуре стехиометрического оксида HfO_2 [11, 12, 27—40]. Значения энергий связи $\text{Hf}4f_{7/2}$ и $\text{O}1s$, а также параметры калибровки приведены в табл. 1.

Как правило, для калибровки шкалы энергии связи чаще всего используют линию $\text{Si}2p$ кремния подложки либо линию $\text{C}1s$, относящуюся к углероду в составе поверхностных углеводородных примесей. Использование в качестве внешнего стандарта линии $\text{Si}2p$ возможно лишь для тонких пленок. Для наиболее часто используемых типов рентгеновского излучения MgK_α ($h\nu = 1253,6$ эВ) и AlK_α ($h\nu = 1486,6$ эВ) глубина анализа не превышает 6 нм. Следует отметить, что положение линии $\text{Hf}4f_{7/2}$ не зависит от толщины пленок HfO_2 [41]. Использование линии $\text{C}1s$ в качестве внешнего стандарта также имеет свои ограничения. Во-первых, при послойном анализе основная часть углерода удаляется с поверхности уже после нескольких минут ионного травления. Во-вторых, положение линии $\text{Hf}4f_{7/2}$ до и после ионного травления поверхности пленок HfO_2 при калибровке относительно линии $\text{C}1s$ может отличаться примерно на 1 эВ [31]. Следовательно, наблюдаемое положение линии $\text{Hf}4f_{7/2}$ не всегда корректно отражает химическое строение исследуемых пленок.

Данное обстоятельство существенно затрудняет использование метода РФЭС для анализа структуры твердых растворов на основе оксида гафния. Так, например, химический сдвиг линий $\text{Hf}4f_{7/2}$ в спектрах силикатов гафния и стехиометрического оксида HfO_2 составляет 1—2 эВ

Т а б л и ц а 1

Значения энергии связи $Hf4f_{7/2}$ и $O1s$, а также параметра Δ (эВ) для гафния в структуре HfO_2

$Hf4f_{7/2}$	$O1s$	Δ	Система	Калибровка	Литература
16,4	529,7	513,3	HfO_2	$E_{св} (Au4f_{7/2}) = 83,7$ эВ	[28]
16,3	—	—	HfO_2/Si	$E_{св} (C1s) = 284,6$ эВ	[29]
16,4	529,7	513,3	HfO_2/Si	$E_{св} (C1s) = 284,5$ эВ	[12]
16,6	529,9	513,3	HfO_2/Si	$E_{св} (C1s) = 284,8$ эВ	[11]
16,9	530,2	513,3	HfO_2/Si	—	[30]
16,9	—	—	HfO_2/Si	$E_{св} (C1s) = 284,5$ эВ	[31]
16,8	—	—	HfO_2/Si	$E_{св} (Si2p_{3/2}) = 99,2$ эВ	[32]
17,1	—	—	HfO_2/Hf	$E_{св} (Si2p_{3/2}) = 99,2$ эВ	[33]
17,4	530,9	513,5	HfO_2/Si	$E_{св} (Si2p_{3/2}) = 99,2$ эВ	[34]
17,5	530,9	513,4	HfO_2/Si	$E_{св} (Si2p) = 99,1$ эВ	[35]
17,55	530,8	513,25	HfO_2/Si	$E_{св} (Si2p) = 99,3$ эВ	[36]
17,7	—	—	HfO_2/Si	$E_{св} (Si2p) = 99,4$ эВ	[37]
17,7	—	—	HfO_2/Si	$E_{св} (Si2p_{3/2}) = 99,2$ эВ	[38]
17,9	—	—	HfO_2/Hf	$E_{св} (Si2p_{3/2}) = 99,3$ эВ	[39]
18,1	531,3	513,2	HfO_2/Hf	$E_{св} (Hf4f_{7/2}) = 14,3$ эВ	[40]

[11, 12, 37, 42, 43]. Примерно такой же разброс наблюдается и для приводимых в литературе значений энергии связи $Hf4f_{7/2}$ для оксида HfO_2 (см. табл. 1). Выходом из данной ситуации является использование при анализе РФЭ спектров в качестве внутреннего стандарта линии кислорода $O1s$, входящего в структуру оксида гафния, а для идентификации структуры пленки — параметра, равного разнице значений энергии связи $O1s$ и $Hf4f_{7/2}$ (параметр Δ). Важно отметить, что данный параметр не зависит от метода применяемой калибровки шкалы энергии связи и реально отражает природу локального химического окружения катионов гафния.

В данной работе методом РФЭС с применением методики послойного анализа проведено исследование двух структур HfO_2/Si и $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}/Si$, синтезированных при 500 °С. Результаты количественного анализа представлены в табл. 2 и 3. Как было показано ранее, применение метода химического осаждения из газовой фазы позволяет получать однородные пленки стехиометрического HfO_2 [11, 18, 44]. В данном случае для пленки HfO_2 атомное соотношение $[O]/[Hf]$ в процессе ионного травления меняется незначительно (см. табл. 2). Видно, что после 1 мин ионного травления атомное соотношение $[O]/[Hf]$ близко к стехиометрическому. После нескольких минут ионного травления наблюдается небольшое уменьшение атомного

Т а б л и ц а 2

Значения энергии связи $Hf4f_{7/2}$ и параметра Δ до и после ионного травления, а также концентрация Hf и O в пленке HfO_2/Si

Параметр	Время травления, мин			
	0	1	5	15
$Hf4f_{7/2}$, эВ	16,76	17,15	17,08	17,05
Δ , эВ	513,37	513,32	513,35	513,43
Hf, ат.%	38	33	36	38
O, ат.%	62	67	64	62
$[O]/[Hf]$	1,8	1,9	1,8	1,7

соотношения $[O]/[Hf]$, вызванное образованием субоксидов гафния HfO_x под воздействием пучка ионов аргона высокой энергии [44, 45]. В спектрах $Hf4f$ исходной поверхности пленки наблюдается характерный дублет $Hf4f_{7/2}$ — $Hf4f_{5/2}$, соотношение площадей компонент которого соответствует 4:3. Энергия связи $Hf4f_{7/2}$ составляет 16,8 эВ. Величина спин-орбитального расщепления (разница энергий связи $Hf4f_{5/2}$ и $Hf4f_{7/2}$) составляет 1,66 эВ. После ионного травления в спектре $Hf4f$ наблюдается появление дополнительного дублета с энергией связи $Hf4f_{7/2}$ в районе 15,2—15,6 эВ (рис. 1), который можно отнести к гафнию в структуре субоксида HfO_x [40, 44, 45]. Основной дублет сдвигается в сто-

Т а б л и ц а 3

Значения энергии связи $\text{Hf}4f_{7/2}$, $\text{Al}2p$, $\text{Al}2s$ и параметра Δ до и после ионного травления, а также концентрация Hf , Al , O в пленке $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$

Параметр	Время травления, мин						
	0	1	6	16	25	40	60
$\text{Hf}4f_{7/2}$, эВ	16,62	17,00	16,89	17,28	—	17,48	17,86
$\text{Al}2p$, эВ	—	74,00	74,30	74,48	—	74,68	74,97
$\text{Al}2s$, эВ	—	118,79	119,10	119,32	—	119,51	119,79
Δ , эВ	513,39	513,33	513,50	513,71	513,85	513,87	513,90
Hf , ат.%	35	33	31	8	4	2	1
Al , ат.%	0	1	7	34	40	43	44
O , ат.%	65	66	62	58	56	55	55
$[\text{Al}]/[\text{Hf}]$	0	0,04	0,21	4,1	9,9	19	34
$[\text{O}]/[\text{Hf}+\text{Al}]$	1,9	2,0	1,6	1,4	1,3	1,2	1,2

рону больших значений энергии связи на 0,3—0,4 эВ, что указывает на проявление эффекта дифференциальной зарядки. Аналогичные сдвиги наблюдаются и в спектрах $\text{O}1s$ (см. рис. 1). Однако, как и ожидалось, величина параметра Δ варьирует в узком диапазоне 513,32—513,43 эВ, что определяется точностью метода. Следует отметить, что в спектрах $\text{O}1s$ наблюдается два пика (см. рис. 1). Первый, более интенсивный, соответствует кислороду O^{2-} в структуре оксида, второй — кислороду в структуре поверхностных примесей либо дефектов типа OH -групп или O^δ [46].

Значения параметра Δ , рассчитанного на основе литературных данных [11, 12, 28, 30, 35], также укладываются в диапазон 513,3—513,4 эВ (см. табл. 1). Несколько большее значение ($\Delta = 513,5$ эВ) получается при использовании данных, приведенных в работе [34], что может

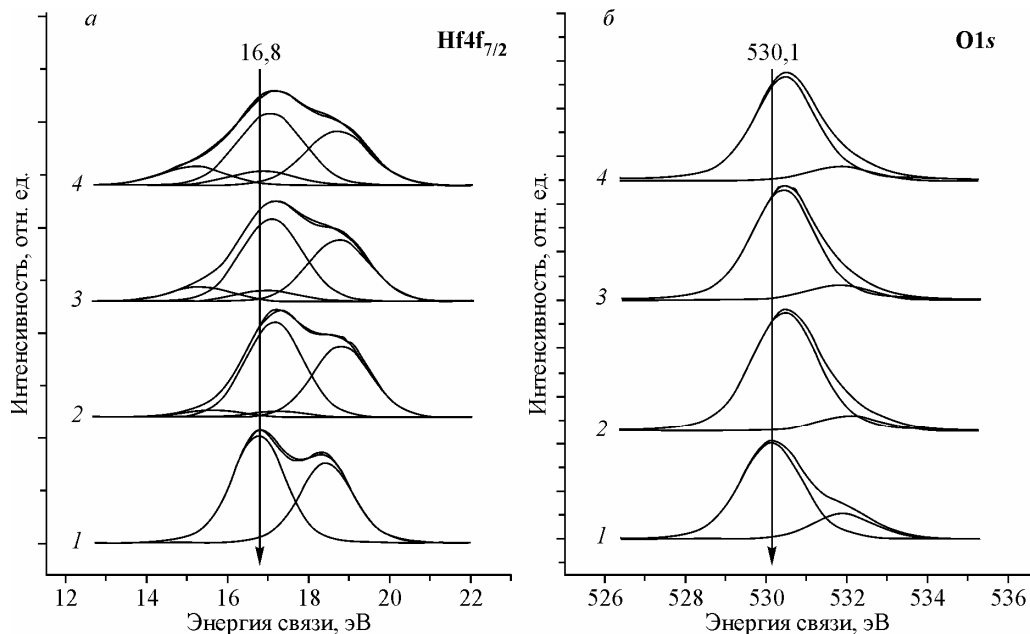


Рис. 1. Спектры $\text{Hf}4f_{7/2}$ (а) и $\text{O}1s$ (б) пленки HfO_2 на Si , записанные до (1) и после (2—4) ионного травления в течение 1, 5 и 15 мин соответственно; все спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров $\text{Hf}4f$

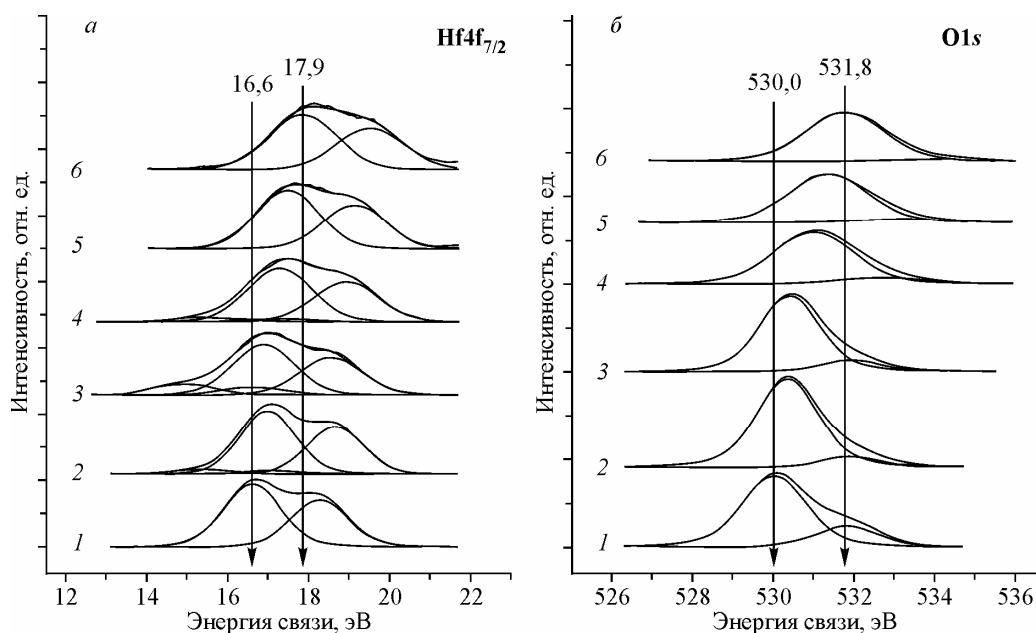


Рис. 2. Спектры $Hf4f_{7/2}$ (а) и $O1s$ (б) пленки $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}/Si$, записанные до (1) и после (2—6) ионного травления в течение 1, 6, 16, 40 и 60 мин соответственно; спектры $O1s$ нормированы на суммарное количество Al и Hf

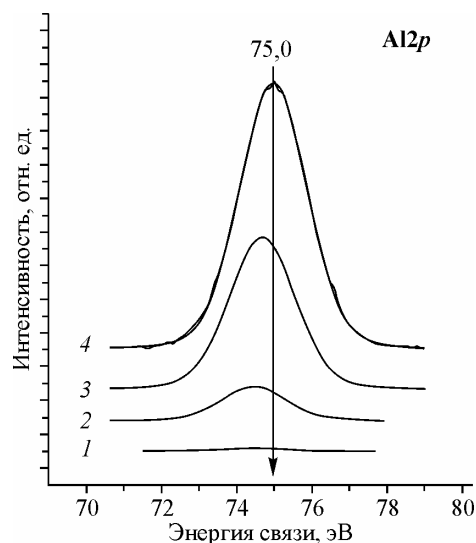
быть вызвано неточностью определения положения линий $Hf4f_{7/2}$ и $O1s$ либо примесями силиката гафния в структуре пленки HfO_2/Si . Меньшие значения ($\Delta = 513,2—513,25$ эВ) могут определяться наличием субоксида гафния в структуре слоя HfO_2 [40]. С учетом точности определения положения линий в спектрах РФЭ непроводящих образцов можно полагать, что параметр Δ для стехиометрического оксида HfO_2 составляет $513,4 \pm 0,1$ эВ.

При переходе от чистого HfO_2 к твердым растворам на основе алюмината гафния при однородном распределении катионов должно наблюдаться существенное изменение параметра Δ . Так, например, для пленки $Hf—Al—O$, выращенной методом лазерной абляции, $\Delta = 513,8$ эВ [47]. Для выявления зависимости величины параметра Δ от концентрации алюминия в твердом растворе методом химического осаждения из газовой фазы была приготовлена структура $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}/Si$ с изменяющейся по глубине концентрацией алюминия и проведен ее послойный анализ. Следует подчеркнуть, что метод химического осаждения из газовой фазы позволяет в широких пределах варьировать концентрацию алюминия в твердом растворе $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}/Si$, меняя параметры синтеза, и таким образом влиять на функциональные свойства синтезируемых *high-k* диэлектриков [19].

Как можно заметить, химический состав пленки меняется от стехиометрического HfO_2 до практически чистого Al_2O_3 (см. табл. 3). На рис. 2 представлены спектры $Hf4f_{7/2}$ и $O1s$, полученные в ходе послойного анализа. В спектре $Hf4f$ исходной поверхности пленки наблюдается характерный дублет $Hf4f_{7/2}—Hf4f_{5/2}$ с максимумом линии $Hf4f_{7/2}$ в районе 16,6 эВ. В спектрах $O1s$ наблюдаются два пика. Первый, более интенсивный, в районе 530,0 эВ соответствует кислороду O^{2-} в структуре оксида. Второй, менее интенсивный, в районе 531,8 эВ — кислороду в структуре поверхностных примесей либо дефектов типа ОН-групп или $O^{\delta-}$ [46]. Параметр Δ равен 513,4 эВ, что соответствует стехиометрическому оксиду HfO_2 .

Ионное травление приводит к незначительному уширению и сдвигу спектра $Hf4f$ в сторону больших энергий связи (см. рис. 2). Спектр $O1s$ также сдвигается в сторону больших энергий связи. Линии алюминия в РФЭ спектрах появляются уже после 1 мин ионного травления. По мере ионного травления атомное соотношение $[Al]/[Hf]$ монотонно растет (см. табл. 3). Одновременно наблюдается и увеличение параметра Δ . Так, после 1 мин ионного травления пара-

Рис. 3. Спектры $\text{Al}2p$ пленки $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$, записанные после ионного травления в течение 6 (1), 16 (2), 40 (3) и 60 мин (4); спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров $\text{Hf}4f$



метр $\Delta = 513,3$ эВ. Данное значение характерно для стехиометрического оксида HfO_2 . В этом случае концентрация алюминия крайне низка, атомное соотношение $[\text{Al}]/[\text{Hf}] = 0,04$. Однако уже после 6 мин ионного травления параметр $\Delta = 513,5$ эВ, атомное соотношение $[\text{Al}]/[\text{Hf}] = 0,21$. В ходе дальнейшего травления параметр Δ монотонно увеличивается до величины, равной 513,9 эВ, при атомном соотношении $[\text{Al}]/[\text{Hf}] = 20\text{—}30$. Данный результат свидетельствует о том, что в ходе синтеза пленки действительно происходит образование твердого раствора $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с однородным распределением катионов, а не смеси отдельных фаз HfO_2 и Al_2O_3 . С учетом точности определения положения линий в спектрах РФЭ непроводящих образцов можно полагать, что параметр Δ для твердого раствора $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ при относительном содержании алюминия, соответствующем атомному соотношению $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$ в диапазоне от 0,2 до 4, составляет $513,6 \pm 0,1$ эВ. Увеличение содержания алюминия до величин атомного соотношения $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$ в диапазоне от 10 до 30 приводит к увеличению параметра Δ до величины, равной $513,8 \pm 0,1$ эВ.

В заключение следует также отметить, что в процессе ионного травления наблюдается монотонный сдвиг линий $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$ в сторону больших значений энергии связи (рис. 3). Так, после 1 мин ионного травления значения энергии связи $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$ составляют 74,0 и 118,8 эВ. Следовательно, алюминий находится в окисленном состоянии Al^{3+} . Близкие значения наблюдаются для алюминия в структуре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH — 74,2/119,0 и 73,9/118,7 эВ соответственно [48]. После 60 мин ионного травления значения энергии связи $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$ достигают 75,0 и 119,8 эВ (см. табл. 3). Увеличение энергий связи $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$ коррелирует с ростом атомного соотношения $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$ в структуре пленки. Ранее аналогичную зависимость наблюдали для пленок $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ [49]. Однако в процессе ионного травления наблюдается сдвиг в сторону больших энергий связи не только линий $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$, но и линии $\text{Hf}4f_{7/2}$ и $\text{O}1s$ (см. рис. 2), что указывает на проявление эффекта дифференциальной зарядки. Следовательно, значения энергии связи $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$ не всегда корректно отражают химическое строение пленок на основе твердых растворов оксидов гафния и алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное методом РФЭС исследование пленок HfO_2 и $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, синтезированных на кремнии методом химического осаждения из газовой фазы, а также анализ литературных данных показали, что для описания их химического строения не всегда корректно использовать наблюдаемые значения энергии связи $\text{Hf}4f_{7/2}$, $\text{Al}2p$ и $\text{Al}2s$. Как правило, в данных системах наблюдается неравномерное распределение зарядов, возникающих вследствие фотоэмиссии электронов, и, как результат, эффект дифференциальной зарядки, приводящий к различному сдвигу пиков в спектрах РФЭ. Для корректного описания химического строения пленок и, в частности, определения равномерности распределения катионов в твердых растворах на основе оксида гафния целесообразно использовать параметр Δ , равный разнице значений энергии связи $\text{O}1s$ и $\text{Hf}4f_{7/2}$. Для стехиометрического оксида HfO_2 параметр $\Delta = 513,4 \pm 0,1$ эВ. Для твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ при увеличении атомного соотношения $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$ в пределах от 0,2 до 34 параметр Δ монотонно растет от 513,5 до 513,9 эВ, т.е. параметр Δ действительно отражает распределение катионов Al и Hf в исследуемой пленке. Аналогичный подход

можно использовать при анализе других твердых растворов на основе оксида гафния, в частности, $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, $(\text{HfO}_2)_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}$ и т.п.

Работа выполнена при финансовой поддержке Сибирского отделения Российской академии наук (интеграционный проект № 70).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kingon A.I., Maria J.-P., Streiffer S.K. // *Nature*. – 2000. – **406**. – P. 1032 – 1038.
2. Robertson J. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2004. – **28**. – P. 265 – 291.
3. Aarik J., Aidla A., Kiisler A.-A. et al. // *Thin Solid Films*. – 1999. – **340**. – P. 110 – 116.
4. Kang L., Lee B.H., Qi W.-J. et al. // *IEEE Electron Dev. Lett.* – 2000. – **21**, N 4. – P. 181 – 183.
5. Hausmann D.M., Kim E., Becker J., Gordon R.G. // *Chem. Mater.* – 2002. – **14**. – P. 4350 – 4358.
6. Biercuk M.J., Monsma D.J., Marcus C.M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – **83**, N 12. – P. 2405 – 2407.
7. Ho M.-Y., Gong H., Wilk G.D. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – **93**, N 3. – P. 1477 – 1481.
8. Al-Kuhaili M.F., Durrani S.M.A., Khawaja E.E. // *J. Phys. D.* – 2004. – **37**. – P. 1254 – 1261.
9. Chen S.C., Lou J.C., Chien C.H. et al. // *Thin Solid Films*. – 2005. – **488**. – P. 167 – 172.
10. Lu Y.K., Zhu W., Chen X.F., Gopalkrishnan R. // *Thin Solid Films*. – 2006. – **504**. – P. 188 – 191.
11. Смирнова Т.П., Каичев В.В., Яковкина Л.В. и др. // *Неорган. матер.* – 2008. – **44**, № 9. – С. 1086 – 1092.
12. Moon T.-H., Ham M.-H., Kim M.-S. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – **240**. – P. 105 – 111.
13. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – **87**, N 1. – P. 484 – 492.
14. Cho M., Park H.B., Park J. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – **94**, N 4. – P. 2563 – 2571.
15. Morozova N.B., Zherikova K.V., Baidina I.A. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2008. – **69**, N 2-3. – P. 673 – 679.
16. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V. et al. // *Thermochim. Acta*. – 2006. – **451**. – P. 80 – 83.
17. Zherikova K.V., Morozova N.B., Zelenina L.N. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2008. – **92**. – P. 729 – 734.
18. Яковкина Л.В., Кучай В.Н., Смирнова Т.П. и др. // *Неорган. матер.* – 2005. – **41**, № 12. – С. 1474 – 1479.
19. Smirnova T.P., Lebedev M.S., Morozova N.B. et al. // *Chem. Vap. Deposit.* – 2010. – **16**, N 4-6. – P. 185 – 195.
20. Лебедев М.С. // *Оптика и спектроскоп.* – 2009. – **107**, № 5. – С. 817 – 821.
21. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E. et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. – Eden Prairie. – Minnesota: Perkin-Elmer, USA, 1978.
22. Smirnova T.P., Badalian A.M., Yakovkina L.V. et al. // *Thin Solid Films*. – 2003. – **429**. – P. 144 – 151.
23. Shirley D.A. // *Phys. Rev. B*. – 1972. – **5**. – P. 4709 – 4714.
24. FitXPS program. Version 1.16.
25. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984.
26. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
27. Dubourdieu C., Rauwel E., Roussel H. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2009. – **27**, N 3. – P. 503 – 514.
28. Sharma D.D., Rao C.N.R. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1980. – **20**, N 1. – P. 25 – 45.
29. Sha L., Puthenkovilakam R., Lin Y.-S., Chang J.P. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2003. – **21**, N 6. – P. 2420 – 2427.
30. Fang Q., Zhang J.-Y., Wang Z. et al. // *Thin Solid Films*. – 2004. – **453-454**. – P. 203 – 207.
31. Tan T.-T., Liu Z.-T., Liu W.-T., Zhang W.-H. // *Chin. Phys. Lett.* – 2008. – **25**, N 10. – P. 3750 – 3752.
32. Cho M.-H., Roh Y.S., Whang C.N. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **81**, N 3. – P. 472 – 474.
33. Renault O., Samour D., Damlencourt J.-F. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **81**, N 19. – P. 3627 – 3629.
34. Toyoda S., Okabayashi J., Kumigashira H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – **84**, N 13. – P. 2328 – 2330.
35. Puthenkovilakam R., Lin Y.-S., Choi J. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **97**. – P. 023704 – 1 – 7.
36. Lee J.-C., Oh S.-J., Cho M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – **84**, N 8. – P. 1305 – 1307.
37. Ulrich M.D., Hong J.G., Rowe J.E. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. B*. – 2003. – **21**, N 4. – P. 1777 – 1782.
38. Fluchter C.R., Weier D., Schurmann M. et al. // *Surf. Sci.* – 2008. – **602**. – P. 2623 – 2627.
39. Sayan S., Garfunkel E., Suzer S. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **80**, N 12. – P. 2135 – 2137.
40. Morant C., Galan L., Sanz J.M. // *Surf. Interface Anal.* – 1990. – **16**. – P. 304 – 308.
41. Moon T.-H., Ham M.-H., Kim M.-S. et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – **240**. – P. 105 – 111.
42. Cosnier V., Olivier M., Theret G., Andre B. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2001. – **19**, N 5. – P. 2267 – 2271.
43. Kato H., Nango T., Miyagawa T. et al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – **92**, N 2. – P. 1106 – 1111.
44. Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Kitchai V.N. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2008. – **69**. – P. 685 – 687.
45. Suzer S., Sayan S., Banaszak Holl M.M. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2003. – **21**, N 1. – P. 106 – 109.
46. Kosova N.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. et al. // *J. Power Sources*. – 2003. – **119-121**. – P. 669 – 673.
47. Zhu J., Liu Z.G., Li Y.R. // *J. Phys. D*. – 2005. – **38**. – P. 446 – 450.
48. Kosova N., Devyatkina E., Slobodyuk A., Kaichev V. // *Solid State Ionics*. – 2008. – **179**. – P. 1745 – 1749.
49. Yu H.Y., Li M.F., Cho B.J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **81**, N 2. – P. 376 – 378.