

УДК 544.171.44

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

СТРУКТУРА ПЛЕНОК HfO_2 И ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕТ.П. Смирнова¹, Л.В. Яковкина¹, В.О. Борисов¹, В.Н. Кичай¹, В.В. Каичев²,
В.В. Кривенцов²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: yakov@niic.nsc.ru²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 25 октября 2011 г.

Проведен анализ химического состава и структуры пленок HfO_2 и двойных оксидов, формирующихся при их легировании алюминием и скандием. Показано, что легирование HfO_2 алюминием приводит к аморфизации пленок: при концентрации Al больше 30 ат.% пленка становится аморфной. Легирование HfO_2 скандием модифицирует моноклинную структуру и в области концентраций Sc от ~9 до ~14 ат.% Sc в неравновесных условиях CVD процесса при 600 °C формируется пленка твердого раствора орторомбической структуры.

Ключевые слова: диоксид гафния, бинарные растворы, "high-k"-диэлектрики.

ВВЕДЕНИЕ

Научный и практический интерес к пленкам оксидов металлов обусловлен широкими возможностями их прикладного применения в качестве материалов, обладающих высокой прочностью и износостойкостью, термостойкостью, химической устойчивостью и стабильностью к излучениям, ионной проводимостью и др. Возникший в последнее десятилетие интерес к пленкам оксида гафния и твердым растворам на их основе, в первую очередь, вызван необходимостью получения материалов с высоким значением диэлектрической проницаемости ("high-k"-диэлектрики) для технологий микро- и нанoeлектронных устройств. Пленки оксида гафния привлекают наибольшее внимание исследователей ввиду высоких значений диэлектрической проницаемости, ширины запрещенной зоны, а также термодинамической стабильностью в контакте с кремнием. Недостатком пленок HfO_2 является их склонность к кристаллизации, что обуславливает их высокую проводимость. Диэлектрическая константа пленок моноклинной (равновесной при стандартных условиях) структуры имеет недостаточно высокое значение ($k = 16$). Увеличить значение диэлектрической константы и уменьшить токи утечки пленок HfO_2 возможно путем модификации их структуры в результате легирования редкоземельными элементами, алюминием или кремнием [1, 2].

В данной статье приводятся результаты исследования структуры тонких пленок HfO_2 и двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки оксидов металлов получали методом CVD (химическое осаждение из газовой фазы) из летучих комплексных соединений 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионата гафния $\text{Hf}(\text{thd})_4$, скандия $\text{Sc}(\text{thd})_3$, циклопентадиенил гафния-бисдиэтиламида $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ и трис-ацетил-ацетоната алюминия(III) $(\text{Al}(\text{acac})_3)$.

Осаждение пленок выполняли по методике непрерывного МО CVD с термической активацией термораспада исходных соединений. Пленки осаждали на кремниевые подложки КЭФ-7.5 ориентации (100) после их химического полирующего травления. При синтезе пленок двойных оксидов подачу прекурсоров в реакционную зону осуществляли из разных источников, находящихся при разных температурах.

Структуру пленок исследовали методом рентгеновской дифракции (РД) с использованием синхротронного излучения на станции "Аномальное рассеяние" в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ). Локальную структуру пленок исследовали методом EXAFS. Спектры EXAFS (HfL₃-край) для всех образцов снимались на станции EXAFS спектроскопии в СЦСТИ (накопитель ВЭПП-3) при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 80 мА. В качестве монохроматора использовали разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ проводили по стандартной методике [3, 4]. Для получения функции радиального распределения атомов (РРА) использовали Фурье-преобразование $k^3\chi(k)$ в интервале волновых чисел 3,0—12,0 Å⁻¹. Извлечение структурной информации проводили путем моделирования спектров с помощью программы EXCURV92 [5].

Морфологию поверхности пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, NT-MDT). Для определения вариации структуры пленки по толщине использовали метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Исследования образцов проводили на электронном микроскопе JEOL JEM-2010, работающем при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Для приготовления поперечных срезов использовали методику фокусированного ионного пучка (FEI FIB-200). Исследования химического строения синтезированных пленок проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные получали на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием характеристического излучения AlK_α ($h\nu = 1486,6$ эВ). Дополнительную информацию о химическом строении пленок получали с помощью ИК спектроскопии (Scimitar FTA-2000).

Пленки HfO₂. На рис. 1, *a, б* приводятся микрофотографии поперечного среза структур HfO₂/Si, полученных методом CVD из разных прекурсоров; дополнительно на врезке (*a*) показана электронограмма пленки. Пленка, полученная из Hf(thd)₄, состоит из хаотически расположенных нанокристаллов, а пленка, синтезированная из (C₅H₅)₂Hf(N(C₂H₅)₂)₂, представляет собой столбчатую структуру. На границе раздела пленки и кремниевой подложки в процессе синтеза формируется аморфный промежуточный слой, представляющий собой силикат гафния (HfSiO₄) [6, 7]. Дифрактограммы этих пленок приводятся на рис. 2, из которых следует, что структура пленок соответствует моноклинной модификации.

Таким образом, из данных структурных исследований следует, что пленки HfO₂, получаемые при $T = 350$ — 650 °С, имеют нанокристаллическую структуру моноклинной модификации с размером зерен 10—20 нм. Известно, что границы зерен характеризуются повышенным по сравнению с их объемом содержанием дефектов, что является причиной больших токов утечки ($J = 10^{-3}$ — 10^{-4} А/см²), наблюдаемых в таких структурах [8]. Диэлектрическая проницаемость пленок соответствует $k = 12$ — 14 .

Пленки (HfO₂)_{1-x}(Al₂O₃)_x. Как известно, диэлектрические пленки, пригодные для использования в электронных структурах, должны быть аморфными, чтобы препятствовать токам утечки вдоль границ зерен. Одним из наиболее перспективных диэлектрических материалов, которые образуют устойчивые аморфные структуры с приемлемыми диэлектрическими

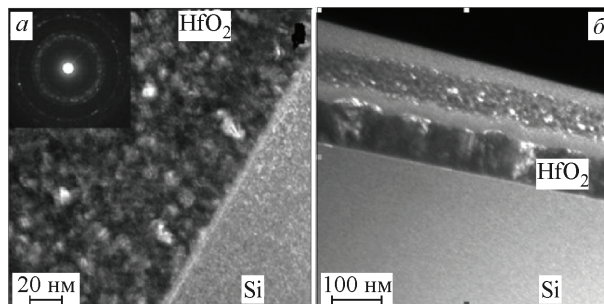


Рис. 1. Микрофотография поперечных срезов структур HfO₂/Si, полученных из Hf(thd)₄ при $T = 600$ °С (*a*) и из (C₅H₅)₂Hf(N(C₂H₅)₂)₂ при $T = 350$ °С (*б*)

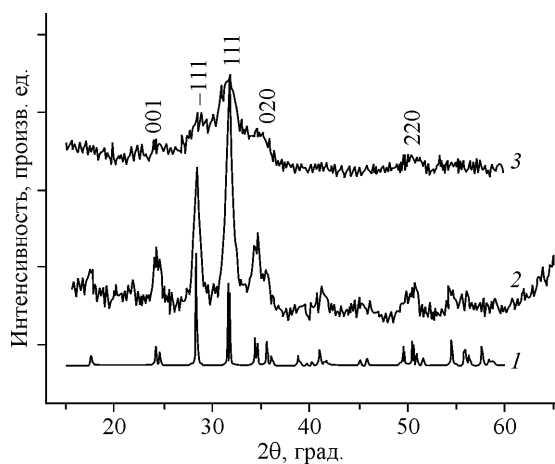


Рис. 2. Дифрактограммы: моноклинной структуры HfO_2 (PDF, 34-104) (1), пленок, полученных из $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (2) и из $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ при $350\text{ }^\circ\text{C}$ (3)

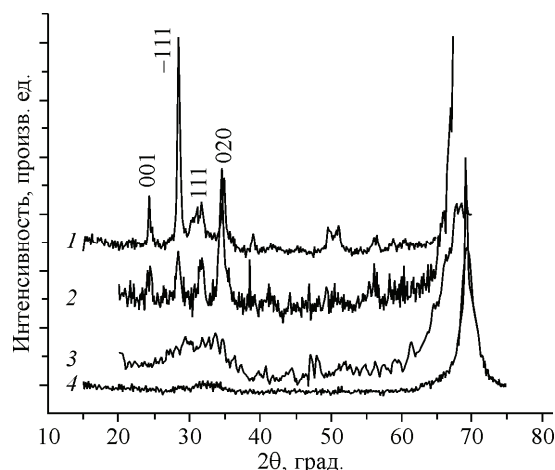


Рис. 3. Дифрактограммы: 1 — пленки HfO_2 , 2, 3 и 4 — пленок $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с 4, 10 и 30 ат.% Al соответственно

характеристиками, являются твердые растворы псевдобинарной оксидной системы $(\text{HfO}_2)_{1-x} \times (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, которые остаются аморфными до $T = 800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$. Так как HfO_2 и Al_2O_3 имеют компенсирующие значения диэлектрической проницаемости, то диэлектрическая проницаемость материала на основе их твердых растворов незначительно понижается. Однако это является приемлемым компромиссом, приводящим к улучшению стабильности диэлектрика.

Для исследования структуры пленок $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ использовали метод рентгеноструктурного анализа. На рис. 3 приведены дифрактограммы пленок HfO_2 (1) и $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ (2)–(4) с различным содержанием Al. Как можно заметить, введение в пленку 4 ат.% Al приводит к перераспределению интенсивностей и уширению дифракционных линий. На дифрактограмме образца 3, содержащего 10 ат.% Al, наблюдается рассеяние при углах в диапазоне $2\theta = 20\text{--}40^\circ$ с максимумом при $\sim 30^\circ$, что можно приписать рентгеноаморфному материалу, который, тем не менее, не лишен структурной упорядоченности в пределах наноразмерных зерен.

Изменение морфологии поверхности пленок HfO_2 при легировании их алюминием иллюстрирует рис. 4. Шероховатость пленок составляет 2,4 нм для пленок HfO_2 и 0,65 нм для $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$. Таким образом, данные РД и АСМ показывают, что при совместном осаждении $\text{Hf}(\text{thd})_4$ и $\text{Al}(\text{acac})_3$ формируется новый материал. Так как пленки являются рентгеноаморфными, то применение метода рентгеновской дифракции не позволило определить их фазовый состав и структуру. Данный материал может содержать нанокристаллиты Al_2O_3 и HfO_2 либо полностью состоять из наночастиц твердого раствора $\text{HfO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Одним из методов, позволяющих различать смесь нанокристаллитов Al_2O_3 и HfO_2 от наночастиц твердого раствора $\text{HfO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Для ответа на вопрос

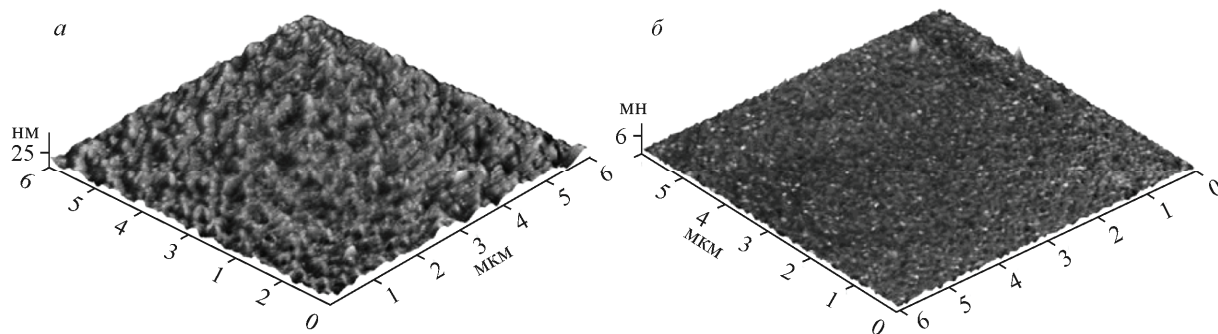


Рис. 4. АСМ изображение морфологии поверхности пленок HfO_2 (а) и $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ (б)

Т а б л и ц а 1

Значения энергии связи $Hf4f_{7/2}$, $Al2p$, $Al2s$ и параметра Δ до и после ионного травления, а также концентрация Hf, Al и O в пленке $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}/Si$

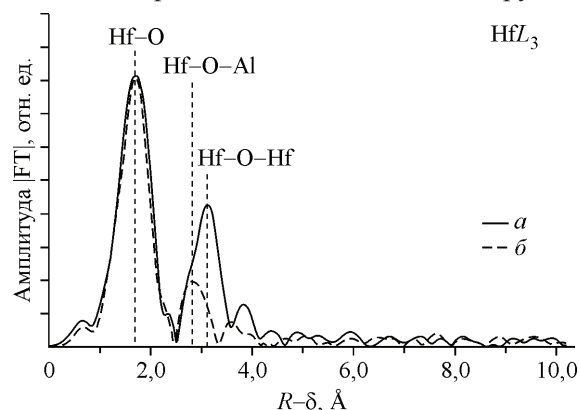
Время травления ионами Ar , мин	0	1	6	16	25	40	60
$Hf4f_{7/2}$, эВ	16,62	17,00	16,89	17,28	—	17,48	17,86
		15,42	14,96	15,51			
$Al2p$, эВ	—	74,00	74,30	74,48	—	74,68	74,97
$Al2s$, эВ	—	118,79	119,10	119,32	—	119,51	119,79
Δ , эВ	513,39	513,33	513,50	513,71	513,85	513,87	513,90
Hf, ат. %	35,1	32,5	31,5	8,2	4,0	2,2	1,3
Al, ат. %	0	1,4	6,8	33,8	39,6	42,5	43,8
O, ат. %	64,9	66,1	61,7	58,0	56,4	55,3	54,9
$[Al]/[Hf]$	0	0,04	0,21	4,1	9,9	19,3	33,6
$[O]/[Hf+Al]$	1,85	1,95	1,62	1,38	1,29	1,24	1,22

о том, какова структура пленок бинарных оксидов $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x$, выращенных в неравновесных условиях, был синтезирован ряд пленок и проведен их послойный анализ методом РФЭС. Синтез пленок для анализа был осуществлен по схеме, позволяющей получать градиентные пленки с варьируемым по толщине соотношением $[Hf]/[Al]$ [9]. В табл. 1 приводятся значения энергии связи $Hf4f_{7/2}$, $Al2p$, $Al2s$, а также концентрация Hf, Al и O, полученные до и после ионного травления такой градиентной пленки.

Для идентификации структуры пленки использовали параметр, равный разнице значений энергии связи $O1s$ и $Hf4f_{7/2}$ (параметр Δ). Данный параметр не зависит от метода калибровки шкалы энергии связи и реально отражает природу локального химического окружения катионов гафния [10]. Из табл. 1 следует, что при увеличении соотношения $[Al]/[Hf]$ наблюдается увеличение параметра Δ , что указывает на то, что в процессе синтеза пленки в неравновесных условиях образуются наночастицы твердого раствора $HfO_2-Al_2O_3$. Фактически, данный сдвиг отражает изменение химического сдвига энергий связи $Hf4f_{7/2}$ с ростом концентрации алюминия. Следует отметить, что симбатное изменение величины параметра Δ с ростом концентрации алюминия наблюдали для различных пленок как до, так и после ионного травления, и, следовательно, действительно определяется образованием твердого раствора $HfO_2-Al_2O_3$. Более того, одновременно происходит монотонный сдвиг линий $Al2p$ и $Al2s$ в сторону больших значений энергии связи (даже при уменьшении концентрации кислорода в зоне анализа), что также указывает на образование твердого раствора $HfO_2-Al_2O_3$ (см. табл. 1).

Более детально структуру локального окружения катионов гафния в пленках HfO_2 и $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ на кремнии исследовали методом EXAFS спектроскопии. В исследованных пленках $(HfO_2)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ содержание Al составляет 30 ат.%. Кривые ФРРА локального окружения гафния, полученные из спектров EXAFS, для исследованных образцов пленок HfO_2 и $(HfO_2)_x \times (Al_2O_3)_{1-x}$ на кремнии представлены на рис. 5, а, б соответственно. Следует отметить, что согласно данным рентгеновской дифракции пленочный образец HfO_2/Si имеет структуру моноклинного оксида гафния, тогда как образец $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x/Si$ является рентгеноаморфным.

Рис. 5. ФРРА локального окружения Hf для образцов пленок HfO_2 (а) и $(HfO_2)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ (б)



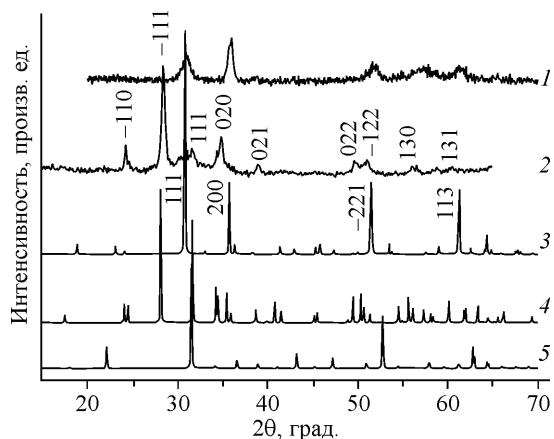
На кривых РРА (см. рис. 5) для исследованных образцов пленок HfO_2 и $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ в области расстояний до $\sim 4,2 \text{ \AA}$ наблюдается несколько значимых пиков. Положение, форма и амплитуда первого пика практически совпадают для данных образцов, тогда как более дальние пики существенно различаются. Для образца HfO_2 (см. рис. 5, а), положение первого, наиболее интенсивного пика, расположенного в области $\sim 1-2,2 \text{ \AA}$, соответствует расстоянию от гафния до кислорода ($R_{\text{Hf}-\text{O}} = \sim 2,0-2,25 \text{ \AA}$, КЧ $\sim 6-7$), в структуре моноклинного оксида гафния [11]. Второй пик с меньшей амплитудой, лежащий в области $\sim 2,3-3,6 \text{ \AA}$, также может быть однозначно отнесен к расстояниям гафний—гафний ($R_{\text{Hf}-\text{O}-\text{Hf}} = \sim 3,3-3,6 \text{ \AA}$, КЧ $\sim 6-7$), типичным для данной структуры [11].

Принимая во внимание изложенное выше, можно предположить, что для образца $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x/\text{Si}$ (см. рис. 5, б) кислородное окружение гафния близко к таковому в первом образце. Однако второй пик (расположенный в области около $\sim 2,3-3,2 \text{ \AA}$) имеет существенно более низкую амплитуду, несколько асимметричную форму и значительно сдвинут в сторону малых расстояний по положению (более чем на $\sim 0,25 \text{ \AA}$) в сравнении с таковым для образца HfO_2/Si . Очевидно, что данный пик не может быть однозначно описан в рамках модели на основе оксидов гафния [11, 12] (поскольку в таких структурах нет коротких расстояний Hf—Hf менее $3,3 \text{ \AA}$). Как известно, в структуре оксида алюминия [13] имеется набор коротких расстояний $R_{\text{Al}-\text{O}-\text{Al}} = \sim 2,8-3,4 \text{ \AA}$. Следовательно, можно отнести данный пик к набору расстояний $R_{\text{Hf}-\text{O}-\text{Al}} = \sim 3,0-3,3 \text{ \AA}$ с относительно низким координационным числом ~ 3 . Данный факт однозначно свидетельствует, что в рентгеноаморфной системе Hf—Al—O происходит образование твердого раствора с локальной структурой, несколько отличной от исходных оксидных структур.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что в процессе соосаждения двух прекурсоров, содержащих Al и Hf, происходит образование непрерывного ряда твердых растворов. Диэлектрическая константа таких пленок в зависимости от соотношения Hf/Al изменяется от 14 до 9. Токи утечки составляют $J \approx 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

Пленки $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$. Ранее было показано, что легирование HfO_2 элементами редких и редкоземельных металлов модифицирует его моноклинную структуру и при сравнительно низких температурах ($T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$) позволяет стабилизировать кубическую структуру [14]. В данной работе для исследования влияния соотношения Sc/Hf в пленке на ее структуру были синтезированы образцы, в которых содержание Sc варьировалось от ~ 1 до 36 ат.%. Предварительно были синтезированы пленки HfO_2 из $\text{Hf}(\text{thd})_4$ и Sc_2O_3 из $\text{Sc}(\text{thd})_3$ и показано, что при их синтезе формируется моноклинная и кубическая модификации соответственно. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Hf, Sc и O равномерно распределены по толщине пленки [15].

На рис. 6 характерная дифрактограмма пленок $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ с концентрацией скандия $9 < C_{\text{Sc}} < 14$ ат.% сопоставлена с дифрактограммами пленки HfO_2 моноклинной модификации,



полученной из $\text{Hf}(\text{thd})_4$, и дифрактограммами $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (PDF No. 77-744), HfO_2 (PDF No. 5738) и Sc_2O_3 (PDF No. 41-264) ромбоэдрической, моноклинной и кубической модификаций соответственно. Из сравнения дифрактограмм следует, что структура пленки $(\text{HfO}_2)_{0,84}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,16}$ (3) отличается от структуры HfO_2 моноклинной модификации (4) и (2), а также Sc_2O_3 кубической модификации (5).

Рис. 6. Дифрактограммы:

пленки $(\text{HfO}_2)_{0,84}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,16}$ с 14 ат.% Sc (1), пленки HfO_2 моноклинной модификации (2), тройного соединения $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (PDF 77-744) (3), HfO_2 моноклинной модификации (PDF 5738) (4) и кубического Sc_2O_3 (PDF 41-264) (5)

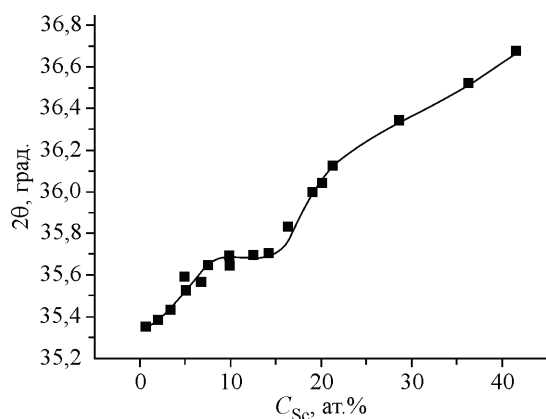


Рис. 7. Зависимость положения рефлекса (020) в дифрактограммах пленок $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ от концентрации скандия (C_{Sc})

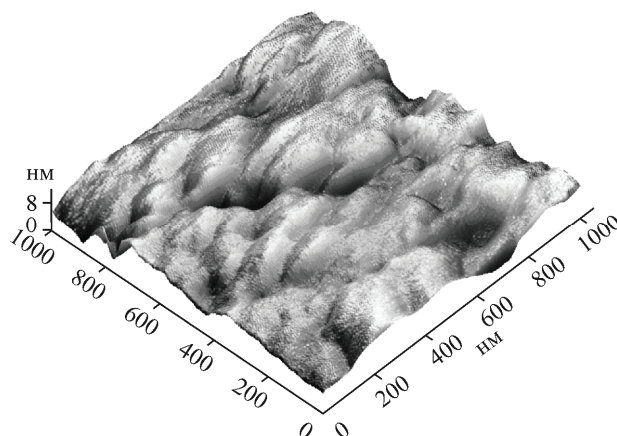


Рис. 8. АСМ изображение морфологии поверхности пленки

Она близка к структуре двойного оксида $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (3), полученного Л.Н. Комисаровой [16] методом соосаждения гидроксидов из растворов с последующим отжигом при температуре выше 1200°C .

Сопоставление дифрактограмм пленок с различной концентрацией Sc показало, что с увеличением концентрации Sc в рентгенограммах наблюдалось плавное смещение положения рефлексов в направлении больших значений 2θ , за исключением интервала концентраций скандия от ~ 9 до ~ 14 ат.%.

На рис. 7 приводится зависимость положения рефлекса (200) от концентрации скандия. Данный рефлекс является характерным для твердых растворов в системе Sc—Hf—O [16]. Из рис. 7 следует, что существует область концентраций скандия (9—14 ат.%), для которой положение рефлексов на дифрактограмме пленок не меняется. Из этих данных можно сделать заключение об образовании соединения переменного состава с областью гомогенности ~ 9 —14 ат.%. Идентификацию кристаллической структуры пленок, содержащих от 9 до 14 ат.% Sc, выполняли с помощью программы CMPR Powder Diffraction Analysis Software [17]. Оказалось, что вся совокупность дифракционных пиков соответствует орторомбической структуре (группа $\text{PNMA}/\text{P ZAC } 2\text{N}$) с постоянными решетки $a = 3,6248$, $b = 4,9985$ и $c = 3,5250$ Å. Фаза с орторомбической структурой, полученная в CVD процессе при $T = 600^\circ\text{C}$, является неравновесной при стандартных условиях.

На рис. 8 показана морфология поверхности пленок с концентрацией $9 \text{ ат.}\% < C_{\text{Sc}} < 14 \text{ ат.}\%$. Структура представляется плотной с шероховатостью порядка 8 нм. Образование твердых растворов также подтверждается данными РФЭС. В табл. 2 приводятся результаты РФЭС анализа образцов с разным соотношением Sc/Hf.

Исследования показали, что изменение атомного соотношения $[\text{Sc}]/[\text{Hf}]$ в пределах от 0,2 до 5 приводит к сдвигу линий $\text{Hf}4f_{7/2}$ в сторону меньших значений энергии связи на 0,2 эВ. Величина данного сдвига практически совпадает с точностью определения значений энергий связи, которая составляет $\pm 0,1$ эВ для непроводящих образцов. В то же время спектры $\text{O}1s$ при том же изменении атомного соотношения $[\text{Sc}]/[\text{Hf}]$ сдвигаются в сторону меньших значений энергии связи на существенно большую величину 0,44 эВ, энергия связи $\text{Sc}2p_{3/2}$ также уменьшается на 0,45 эВ. Данные сдвиги можно интерпретировать как изменение зарядового состояния ионов кислорода и скандия вследствие образования твердого раствора $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_y$.

Т а б л и ц а 2
Зависимость энергии связи основных уровней $\text{Hf}4f_{7/2}$, $\text{O}1s$ и $\text{Sc}2p_{3/2}$ (эВ) от атомного соотношения $[\text{Sc}]/[\text{Hf}]$

$[\text{Sc}]/[\text{Hf}]$	$\text{Hf}4f_{7/2}$	$\text{O}1s$	$\text{Sc}2p_{3/2}$
0,2	16,65	530,19	402,03
5,2	16,43	529,75	401,58

На тестовых структурах $\text{Al}/(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x/\text{Si}$ были исследованы вольт-емкостные (C-V) и вольт-амперные (I-V) характеристики. В зависимости от состава пленок их диэлектрическая проницаемость изменяется от 14 до 42. Максимальное значение $k = 42$ и минимальные токи утечки $J \sim 10^{-8}$ А/см² характерны для образцов $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_y$, имеющих орторомбическую структуру.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при соосаждении $\text{Hf}(\text{thd})_4$ с $\text{Al}(\text{acac})_3$ и $\text{Sc}(\text{thd})_3$ происходит их взаимодействие с образованием твердых растворов. Структура формирующихся твердых растворов зависит от соотношения концентраций элементов $\text{Hf}/\text{Al}(\text{Sc})$. При введении Al в решетку HfO_2 формируются аморфные пленки, функциональные свойства которых отличаются от свойств HfO_2 : снижается значение диэлектрической проницаемости ($k = 9-14$) и уменьшаются токи утечки до $\approx 10^{-8}$ А/см².

Легирование HfO_2 скандием также модифицирует его структуру: в области концентраций от ~9 до ~14 ат.% Sc в неравновесных условиях CVD процесса при 600 °C формируется пленка твердого раствора орторомбической структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ структуры пленок HfO_2 и двойных оксидов, формирующихся при их легировании алюминием и скандием. Показано, что структура пленок HfO_2 является моноклинной (равновесная при стандартных условиях). Легирование HfO_2 алюминием приводит к аморфизации пленок: при концентрации Al больше 30 ат.% пленка становится рентгеноаморфной. Легирование HfO_2 скандием модифицирует моноклинную структуру и в области концентраций от ~9 до ~14 ат.% Sc в неравновесных условиях CVD процесса при 600 °C формируется пленка твердого раствора орторомбической структуры. Пленки HfO_2 и двойные оксиды $\text{HfO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ имеют нанокристаллическую структуру с размером нанокристаллов менее 10 нм. Из данных, полученных методами РФЭС, EXAFS и РД, следует, что в процессе соосаждения двух прекурсоров, содержащих Hf, Al или Sc, происходит образование непрерывного ряда твердых растворов. В зависимости от состава пленок $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ их диэлектрическая проницаемость изменяется от 14 до 42. Максимальное значение $k = 42$ и минимальные токи утечки $J \sim 10^{-8}$ А/см² характерны для образцов $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_y$, имеющих орторомбическую структуру.

Работа проводилась при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 16.518.11.7019), Российского фонда фундаментальных исследований (CNRS-080392502, 090301012, 120301154, 120301039, 100301005), Президиума РАН (программы 20, 21) и Президиума СО РАН (Интеграционный проект № 98).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baklanov M., Green M., Maex K. Dielectric Films for Advanced Microelectronic. – John Wiley and Sons, LTD, 2007.
2. Adelman C., Sriramkumar V., Van Elshocht S. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2007. – **91**. – P. 162902.
3. Кочубей Д.И. EXAFS-спектроскопия катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1992.
4. Klementiev K.V. // Code VIPER for Windows, freeware: www.desy.de/~klmn/viper.html; Klementiev K.V. // J. Phys. D. – 2001. – **34**. – P. 209.
5. Binsted N., Campbell J.V., Gurman S.J., Stephenson P.C. // EXCURV92 program code, SERC Daresbury Laboratory, UK, 1991.
6. Smirnova T.P., Kuznetsov F.A., Yakovkina L.V. et al. // ECS Trans. – 2009. – **25**, N 8. – P. 875.
7. Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Beloshapkin S.A. et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2010. – **71**. – P. 836.
8. Rastorguev A.A., Belyi V.I., Smirnova T.P. et al. // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**. – P. 235315.
9. Smirnova T.P., Lebedev M.S., Morozova N.B. et al. // Chem. Vap. Deposit. – 2010. – **16**. – P. 185.
10. Каичев В.В., Дубинин Ю.В., Смирнова Т.П., Лебедев М.С. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**. – С. 495.
11. Monoclinic HfO_2 – ICSD Collection Codes: 60902, 27313, 60903.
12. Orthorhombic HfO_2 – ICSD Collection Codes: 71354, 79913, 3863.
13. ICSD Collection Code 68771 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
14. Hardy A., Adelman C., Van Elshoshu S. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2009. – **255**. – P. 7812.
15. Яковкина Л.В., Смирнова Т.П., Борисов В.О. и др. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**. – С. 764.
16. Комиссарова Л.Н., Спиридонов Ф.М. // Докл. АН. – 1968. – **182**. – С. 834.
17. Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. – 2005. – **38**. – P. 1040.