

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ HfO_2 , ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ И СКАДИЕМ**

Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, В.О. Борисов, М.С. Лебедев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: yakovk@niic.nsc.ru*

Статья поступила 12 апреля 2017 г.

С доработки — 25 сентября 2017 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (при профилировании элементного и фазового состава образцов по толщине) исследованы элементный, фазовый состав, структура и микроструктура пленок, синтезированных в системах La—Hf—O и Sc—Hf—O из металлоорганических летучих соединений. Установлена зависимость фазового состава и микроструктуры пленок от концентрации легирующего редкоземельного элемента. Найдено, что легирование оксида гафния лантаном и скандием приводит к образованию твердых растворов высокотемпературной кубической модификации. В нанокристаллической системе Hf—La—O установлены условия получения фазы пирохлора.

DOI: 10.26902/JSC20170814

Ключевые слова: пленки, легирование, твердые растворы в наносистемах La—Hf—O и Sc—Hf—O, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется исследованию пленок HfO_2 и твердых растворов редких и редкоземельных металлов на их основе, поскольку они относятся к материалам с высоким значением диэлектрической проницаемости (high- k), используемым вnano- и оптоэлектронных приборах нового поколения. В результате интеграции high- k диэлектриков в многослойные гетерогенные композиции ячеек памяти формируются их новые физические свойства. Для HfO_2 характерно наличие нескольких полиморфных кристаллических форм: моноклинной ($k = 14$ –16), кубической ($k = 39$) и тетрагональной ($k = 70$). Две последние кристаллические формы являются высокотемпературными и равновесными только при $T > 1300$ °C. Исследования, проведенные в последние годы, показали, что высокотемпературные кристаллические модификации могут быть стабилизированы при $T \leq 600$ °C путем легирования HfO_2 редкоземельными элементами [1–5]. Большой интерес исследователи проявляют к материалам, получаемым при легировании HfO_2 элементами третьей группы (La, Sc, Ga, Al, Y и др.). Применение их твердых растворов на основе HfO_2 имеет следующие преимущества: большая ширина запрещенной зоны (~6 эВ), высокий барьер для электронов по отношению к кремнию (~2,3 эВ), диэлектрическая проницаемость $k = 20$ –40, более высокая термическая стабильность, чем у HfO_2 . Несмотря на то, что получаемые твердые растворы характеризуются высокой концентрацией вакансий кислорода, которые являются причиной появления в запрещенной зоне диэлектрика уровней зарядовых состояний, в электронных устройствах на их основе фиксируются меньшие заряд и токи утечки, так как легирование HfO_2 лантаном и скандием приводит к сме-

щению этих уровней в зону проводимости [6, 7]. Однако продвижение этих материалов в инновационные нанотехнологии сталкивается с рядом проблем. Они связаны с необходимостью разработки новых подходов к процессам синтеза и характеризации, установления взаимосвязи химического, фазового состава, структуры и микроструктуры этих материалов с их функциональными свойствами.

Носителем свойств материала, как правило, является структура (микроструктура), а элементы, содержащиеся в ней, определяют его свойства.

В данной работе рассмотрены результаты изучения зависимости состава и микроструктуры гетеровалентных твердых растворов, формирующихся в системах $\text{HfO}_2\text{—RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Sc}$) от концентрации легирующего компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Структуры $\text{RE}_x\text{Hf}_{1-x}\text{O}_y/\text{Si}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Sc}$) толщиной 50—80 нм получали методами химического осаждения из газовой фазы (CVD) при $T = 600^\circ\text{C}$ [8, 9]. В последние годы из методов химического осаждения из газовой фазы наибольшее развитие получил метод атомно-слоевого осаждения (ACO) [10]. Этот метод позволяет синтезировать многослойныеnanoструктуры и получать материалы с уникальными свойствами, задавая с повышенной степенью точности толщину, состав и микроструктуру слоев.

2,2,6,6-Тетраметил-3,5-гептандионаты гафния $\text{Hf}(\text{thd})_4$, лантана $\text{La}(\text{thd})_3$ и скандия $\text{Sc}(\text{thd})_3$ использовали в качестве предшественников (прекурсоров). В CVD-процессе прекурсоры Hf и La размещали в кварцевых лодочках в изотемпературных зонах. Пары прекурсоров подавали в зону осаждения пленок газом-носителем (аргон ОСЧ). Скорость его потока задавали и регулировали посредством цифрового регулятора расхода газов F-201cv-020-RGD-33-V. В реактор подавали поток кислорода марки ОСЧ для уменьшения включения органических групп исходных веществ в состав пленки. Три электрических нагревателя обеспечивали независимый нагрев зон исходных веществ и зоны подложки. Изменение концентрации элементов в пленках осуществляли варьированием температуры источников лантана и гафния при постоянных потоках газа-носителя и кислорода. Многослойные композиции синтезировали при $T = 500^\circ\text{C}$ последовательным насыщением оксидов гафния (HfO_2) и скандия (Sc_2O_3) по сложному маршруту в установке атомно-слоевого осаждения (Sunale R-200 Picosun OY, Finland). Варьирование состава многокомпонентной композиции в ACO установке осуществляли последовательностью подачи импульсов Hf- и Sc-содержащих прекурсоров, что позволяло прецизционно контролировать состав и толщину слоев.

Для характеризации пленок использовали комплекс физических методов исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием синхротронного излучения (СИ, CuK_α -излучение, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Съемку проводили в области $20\text{—}70^\circ 2\theta$ с шагом $0,1^\circ$. Угол скользящего отражения равнялся $\varphi = 4^\circ$. Исследование образца 5S дополнительно проводили в Национальной физической лаборатории Индии с использованием прецизационного дифрактометра X'Pert PRO MRD. РФА осуществляли с использованием порошковых баз дифракционных данных Search Match и Powder Diffraction File [11].

Исследования микроструктуры пленок твердых растворов Hf—RE—O на кремниевой подложке проводили с помощью сканирующего аналитического высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (ВР ПЭМ) Tescan G2 F20 S-Twin TMP производства компании FEI (лаборатория "Системы для микроскопии и анализа", технопарк Сколково). С помощью двулучевой системы (small dual beam, FIB/SEM) в растровом электронном микроскопе Helios NanoLab 650 производства компании FEI, оснащенном микроманипулятором производства компании Kleindiek, при помощи фокусированного ионного пучка (Ga^+) с энергией 30 кэВ с поверхности образца вырезали, извлекали и доуточняли до толщины ~50 нм тонкую фольгу поперечного сечения размером $7\times10 \text{ мкм}$. Для защиты поверхности в области реза на образец предварительно наносили платиновое покрытие толщиной 1 мкм. Изображения микроструктуры

тонкой пленки в поперечном сечении получали методами просвечивающей растровой и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также растровой ионной микроскопии с энергией пучка 30 кэВ и током 1,1 и 7,7 пА в диапазоне увеличений $\times 10\,000$ — $\times 880\,000$. Электронную дифракцию снимали без апертуры и в сходящемся пучке, что позволило получить структурную информацию от наноразмерных областей в выбранных локальных местах поперечного сечения образца. Профилирование толщины пленок по элементному составу и химическому составу осуществляли методами рентгеновской фотоэлектронной и энергодисперсионной спектроскопии (РФЭС и ЕДС — Scanning XPS microprobe Versa Probe II and SPECS's machines и JEOL-ISM-6700F, лаборатория "Системы для микроскопии и анализа", технопарк Сколково.)

ОПИСАНИЕ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

1L. Однослойный образец. Средняя по толщине концентрация лантана составляла $C_{La} = 4$ ат. %.

2L. Однослойный образец. Средняя по толщине концентрация лантана $C_{La} = 7$ ат. %.

3L. Двухслойный образец. Средние концентрации La в первом слое, прилегающем к Si, и во втором слое составляли 30 и 18 ат. % соответственно.

4L. Однослойный образец. Средняя по толщине концентрация лантана $C_{La} = 40$ ат. %.

5S. Пример многослойной композиции на основе твердых растворов, синтезированных в АСО-установке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система Hf—La—O. Данные рентгеновской дифракции образцов **1L**—**4L** представлены на рис. 1. Для сравнения приводятся дифрактограммы моноклинной модификации HfO_2 (PDF-34-104), кубической модификации La_2O_3 (PDF-22-369) и $La_2Hf_2O_7$ (PDF-73-445). При увеличении концентрации лантана дифракционные рефлексы плавно смещаются в направлении меньших значений 2θ , что свидетельствует об изменении параметра решетки. РФА показал следующее.

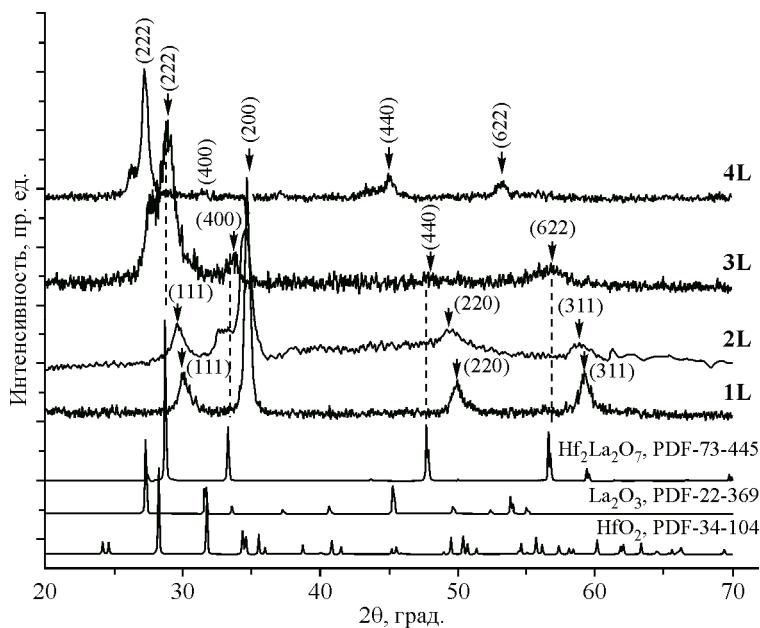


Рис. 1. Дифрактограммы образцов **1L**—**4L** с различной концентрацией лантана: 4, 7, 18 и 40 ат. % соответственно. (СИ, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, метод скользящего пучка, $\phi = 4^\circ$)

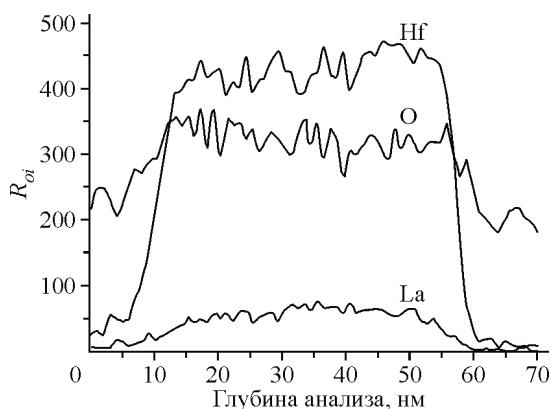


Рис. 2. Распределение элементов по толщине пленки, содержащей 4 ат.% La (образец 1L)

Структурный тип образцов твердых растворов с концентрацией La, равной 4 и 7 ат.%, соответствует PDF-73-502 и PDF-24-1128 и может быть отнесен к кубическому флюориту (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). При концентрации лантана, равной 18 ат.%, наблюдается переход структурного типа флюорита в структуру пирохлора ($La_2Hf_2O_7$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, PDF-73-445).

Дифрактограмма (см. рис. 1) образца 4L с $C_{La} = 40$ ат.% показывает, что образец представляет собой кубическую C-фазу La_2O_3 (пр. гр. $Ia\bar{3}$, PDF-22-0369). Поскольку на дифрактограмме отсутствуют рефлексы фазы твердого раствора Hf—La—O, можно предположить, что эта фаза находится в рентгеноаморфной форме. Метод рентгеновской дифракции имеет ограничения при анализе фаз с размером области когерентного рассеяния (OKP) ≤ 10 нм [12], и при анализе тонких пленок на дифрактограммах проявляются только наиболее интенсивные дифракционные линии. Поэтому для подтверждения достоверности идентификации фаз и их структурных типов, формирующихся в тонких пленках толщиной $d \leq 100$ нм, требуется дополнительное использование других прецизионных аналитических методов.

С этой целью проведены исследования методами РФЭС, электронной дифракции и ВРПЭМ при профилировании элементного и фазового состава образцов по толщине.

Данные РФЭС для образца 1L с концентрацией лантана, равной 4 ат.%, приводятся на рис. 2. В пленке наблюдается равномерное распределение элементов по толщине. Подобный характер распределения элементов наблюдался и в образце 2L с концентрацией La, равной 7 ат.%.

Рис. 3 иллюстрирует: (а) микроструктуру (темнопольное изображение), (б) микроструктуру слоя, прилежащего к поверхности кремния и (в) электронную дифракцию локальной области в поперечном сечении образца с концентрацией лантана равной 4 ат.%.

Из микрофотографии рис. 3, а следует, что пленка состоит из продолговатых кристаллических зерен размером $\sim 80 \times 20$ нм. Наноструктура этих блоков была выявлена методом ВРПЭМ (см. рис. 3, б). Из рисунка также следует, что на границе раздела отсутствует переходный слой. Наблюдаемый слой SiO_2 толщиной 15—20 Å фиксировался на исходной поверхности кремния

методом эллипсометрии. Электронограмма, приведенная на рис. 3, в, подтверждает данные РРДА (см. рис. 1, профиль 1L). Данные ВРПЭМ образца 2L с 7 ат.% La подобны данным образца 1L.

На рис. 4 представлена микрофотография поперечного сечения образца 3L, состоящего из слоев с разной концентрацией La. Слой, прилежащий к поверхности кремниевой подложки,

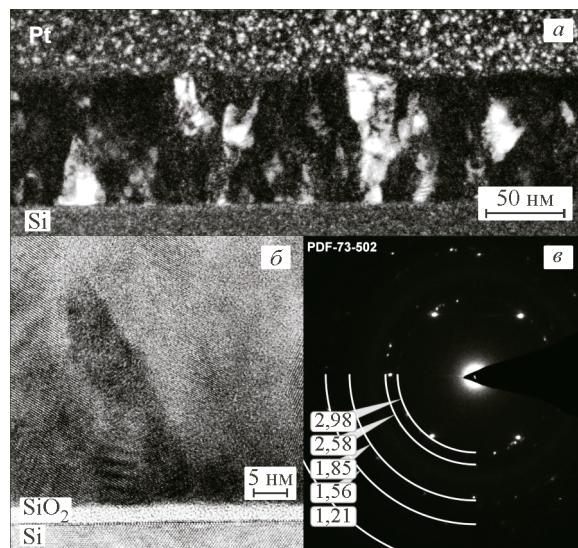


Рис. 3. ВРПЭМ микрофотографии поперечного сечения образца 1L, концентрация La в котором составляет 4 ат.%; темнопольное изображение микроструктуры пленки (а), светлопольное изображение слоя, прилежащего к поверхности кремния (б) и электронная дифракция локальной области в поперечном сечении образца с концентрацией лантана равной 4 ат.% (в)

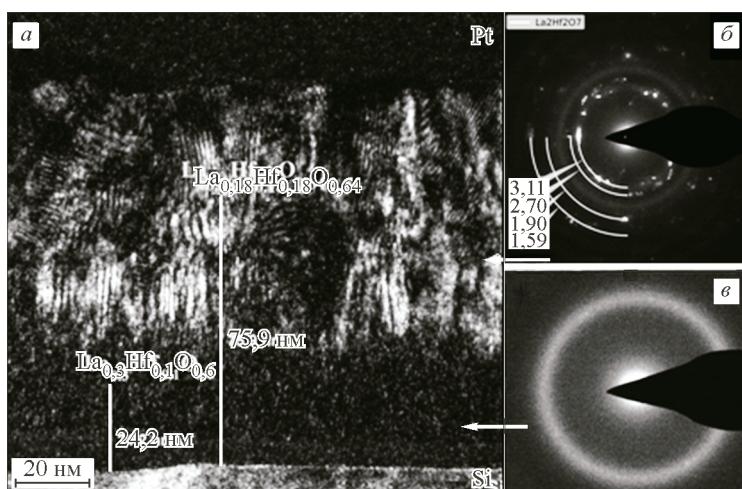


Рис. 4. Микрофотография поперечного сечения образца, состоящего из слоев с разной концентрацией La (а), электронная дифракция кристаллического (б) и аморфного (в) слоев соответственно

содержит 30 ат.% La и является рентгеноаморфным (см. рис. 4, в). На аморфном слое выращен слой с концентрацией La, равной 18 ат.%. Этот слой состоит из вытянутых кристаллических блоков размером $\sim 1 \times 20$ нм. Кристаллическая природа этого слоя подтверждается данными электронографии (см. рис. 4, б).

Эти данные согласуются с PDF-73-445 (см. рис. 1, профиль 3L). Таким образом, полученные данные показывают, что при вариации содержания La от 4 до ~ 18 ат.% в нанокристаллической системе $\text{HfO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ при температуре $T \leq 600$ °С формируются твердые растворы высокотемпературного кубического (типа флюорита) структурного типа, равновесного при $T > 2300$ °С. Как известно [6], при легировании HfO_2 редкоземельными элементами, имеющими валентность ниже 4+, для сохранения электронейтральности системы в твердом растворе генерируются вакансии кислорода. При увеличении концентрации La до 18 ат.% происходит перестройка структуры флюорита в производную от нее структуру пирохлора. Причиной наблюдаемого фазового перехода является упорядочение вакансий кислорода [6].

На рис. 5 представлены: (а) микрофотография поперечного сечения образца 4L, содержащего ~ 40 ат.% лантана, (б) электронограмма кристаллического слоя и РФЭС остоянного уровня $\text{La}3d$.

РФА образца 4L, (см. рис. 1, профиль 4) показывает, что полученная пленка является однодофазной. РФЭС спектр образца 4L (см. рис. 5, в) аппроксимируются двумя линиями $\text{La}3d_{5/2}$ и $\text{La}3d_{3/2}$, для которых характерно наличие линий—"сателлитов". Но из рис. 5, в видно, что в спектре наблюдаются дополнительные линии, которые, как показывают авторы публикаций [13—15], свидетельствуют о наличии второй фазы, содержащей лантан. Таким образом, из совокупности данных РФА (см. рис. 1), РФЭС, электронографии и ВР ПЭМ (см. рис. 5, а—в) следует, что в системе Hf—La—O при концентрации La более ~ 40 ат.% формируется двухфазная пленка: рентгеноаморфная фаза и фаза La_2O_3 кубической модификации. Кристаллиты La_2O_3 размером 80×20 нм, внедрены в рентгеноаморфную матрицу и сформированы из разориентированных нанокристаллов La_2O_3 (кубическая модификация).

Система Hf—Sc—O. Фазообразование в системе $\text{HfO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ исследовалось на примере многослойной композиции (образец 5S, см. таблицу), полученной в установке атомно-слоевого осаждения. Процесс, реализуемый в установке АСО, позволяет прецизионно задавать толщину слоев и варьировать концентрацию легирующего элемента в каждом слое.

В таблице иллюстрируется последовательность формирования многослойной композиции в системе $\text{HfO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$.

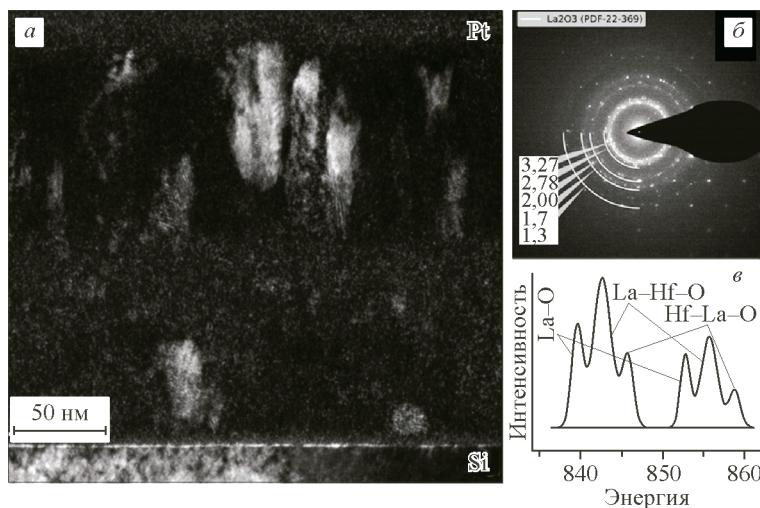


Рис. 5. Микрофотография поперечного сечения образца, содержащего ~40 ат.% лантана (а), электронограмма кристаллических включений (б) и фотоэлектронный спектр La3d оставного уровня (в)

Последовательность формирования многослойной композиции (образец 5S) в системе HfO₂—Sc₂O₃

№ этапа	Последовательность формирования слоев	Толщина слоев, нм*
1**	500 АСО циклов Sc(thd) ₃ +O ₂	0,022×500 = 11
2	500 АСО циклов Hf(thd) ₄ +O ₂	0,018×500 = 9
3	250 АСО-наложение чередующихся циклов Sc(thd) ₃ +O ₂ и Hf(thd) ₄ +O ₂	(0,022 + 0,018)×250 = 10
4	Последовательное повторение 10 раз: 25 циклов Sc(thd) ₃ +O ₂ и 25 циклов Hf(thd) ₄ +O ₂	[(0,022×25) + (0,018×25)]×10 = 10
5	Последовательное повторение 3 раза: 100 циклов Sc(thd) ₃ +O ₂ и 100 циклов Hf(thd) ₄ +O ₂	[(0,022×100) + (0,018×100)]×3 = 12

* Оценка толщины слоев 3—5 сделана на основании данных 1 и 2 этапов: $d = \Delta h \cdot N$, где Δh — прирост толщины за 1 реакционный цикл Sc₂O₃ и HfO₂, равный ~0,022 и ~0,018 нм/цикл соответственно при выбранных условиях процесса; N — число циклов.

** Первый слой на границе раздела с Si.

Результаты РФА, химического анализа и микроструктуры этой многослойной композиции представлены на рис. 6, а—г.

Из сравнения дифрактограмм 1 и 2, приведенных на рис. 6, а, следует, что в пленке существует нанокристаллическая фаза, которая может быть отнесена к структурному типу Hf₃Sc₄O₁₂ (PDF-71-1021). В дифрактограмме не наблюдалось рефлексы моноклинной HfO₂ и кубической фаз Sc₂O₃. Как следует из рис. 6, в, на этапах 1—3 (см. таблицу) концентрации Sc и Hf плавно изменяются по сечению образца (см. рис. 6, б), что указывает на диффузионный механизм протекания твердофазного взаимодействия адсорбированных продуктов разложения β-дикетонатных комплексов при контакте слоев толщиной ~10 нм (см. таблицу, этап 1, 2). Для областей 4 и 5, представляющих собой последовательность наславивания слоев β-дикетонатов Hf и Sc толщиной от 1 до 4 нм, характерно прямое взаимодействие при их диффузии по поверхности образца. По данным РФЭС, состав твердого раствора, формирующегося на этапах 4 и 5, не соответствует механической смеси HfO₂ и Sc₂O₃ (атомная концентрация Hf, Sc, O равна 20, 20 и 62 ат.% соответственно (см. рис. 6, б)). Нанокристаллиты состоят из вытянутых блоков размером ~13×30 нм (см. рис. 6, г).

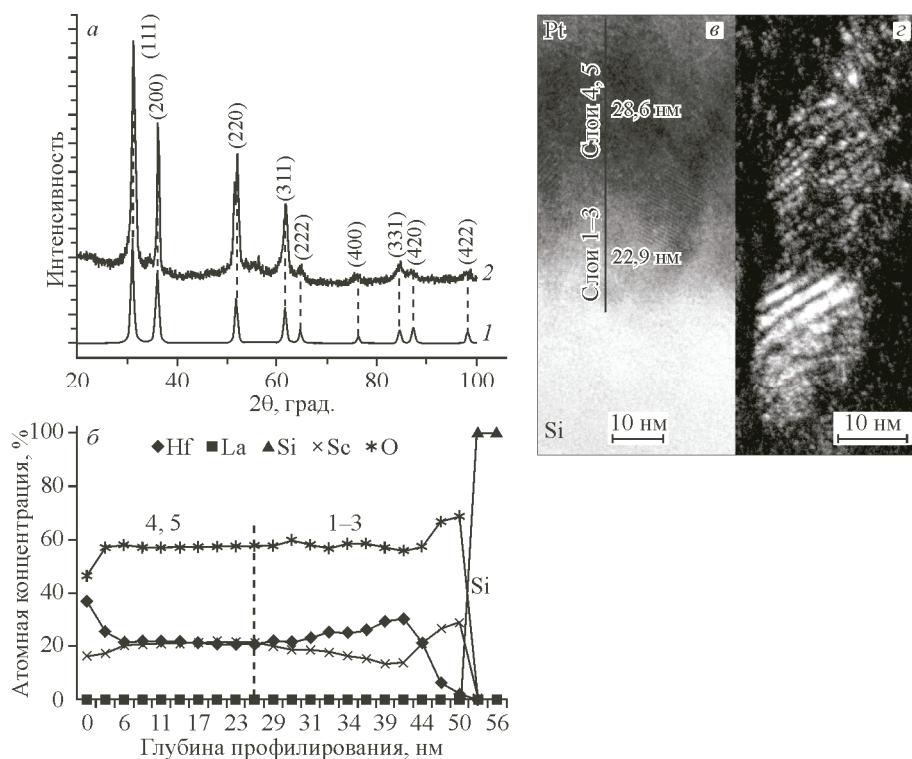


Рис. 6. Сравнение дифрактограммы (линия 1, PDF-15-888, пр. гр. $Fm\text{-}3m$) с дифрактограммой исследуемого образца (а), распределение элементов по толщине композиции (б), светлопольное изображение микроструктуры в сечении образца (в) и темнопольное изображение фрагмента нанокристаллической фазы (г)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аморфные и кристаллические пленки твердых растворов различных структурных типов были синтезированы на основе HfO_2 при вариации концентрации лантана и скандия в процессе газофазного химического соосаждения из паров β -дикетонатных комплексов гафния, лантана и скандия. Фазовый состав и структурные типы кристаллических фаз были идентифицированы методами РФА, РФЭС, ВР ПЭМ и электронографии.

Высокотемпературные метастабильные твердые растворы кубической модификации (пр. гр. $Fm\text{-}3m$) синтезированы при вариации концентрации лантана в пределах ~2—18 ат.% и температуре подложки $T_s = 500$ —600°. Образование фазы типа пирохлора $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd\text{-}3m$) наблюдалось при концентрации La, равной 18 ат.%. При увеличении концентрации La более 30 ат.% формируются двухфазные пленки, состоящие из кубической La_2O_3 и рентгеноморфной фаз.

В системе $\text{HfO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ наблюдалась смена механизма формирования твердых растворов в зависимости от толщины осаждаемых слоев.

Авторы благодарят К.К. Маурия, Национальная физическая лаборатория, Индия, С.Н. Хананова и П.Р. Казанского, лаборатория "Системы для микроскопии и анализа" (Технопарк Сколково) и П.Ю. Смирнова, ООО Optogard Nanotech Co. Ltd. за проведенные аналитические и микроскопические исследования.

Исследования по разработке процесса синтеза многослойных структур методом АСО выполнены при финансовой поддержке СО РАН: проект II. 2П/V.45-1 программы СО РАН № II. 2П "Интеграция и развитие".

Исследования химического состава и микроструктуры пленок выполнены в рамках Госзадания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baklanov M., Green M., Maex K.* Dielectric Films for Advanced Microelectronics: Series for Electronic and Optoelectronic Applications. – Wiley, 2007.
2. *King P., Sedghi Naser., Hall S., Mitrovic I.Z., Chalker P.R., Werner M., Hindley S.* // J. Vac. Sci. Technol. – 2014. – **B32**. – P. 031031.
3. *Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Kitchai V.N., Kaichev V.V., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Zherikova K.V.* // J. Phys. Chem. Sol. – 2008. – **69**. – P. 685.
4. *Smirnova T.P., Kuznetsov F.A., Yakovkina L.V., Kaichev V.V., Kosyakov V.I., Lebedev M.S., Kichai V.N.* // ECS Trans. – 2009. – **25**. – P. 875.
5. *Smirnova T.P., Beloshapkin S.A., Kaichev V.V., Alferova N.I., Song Jeong-Hwan.* // J. Phys. Chem. Sol. – 2010. – **71**. – P. 836.
6. *Liu D., Robertson J.* // Appl. Surf. Lett. – 2009. – **94**. – P. 042904.
7. *Huang Liu-Ying, Li Ai-Dong, Zhang Wen-Qi, Li Hui, Xia Yi-Dong, Wu Di.* // Appl. Surf. Sci. – 2010. – **236**. – P. 496.
8. *Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O.* // J. Cryst. Growth. – 2013. – P. 377.
9. *Яковкина Л.В., Смирнова Т.П., Борисов В.О.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**. – С. 768.
10. *George S.M.* // Chem. Rev. – 2010. – **110**. – P. 111.
11. Powder Diffraction File, release 2010, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.
12. *Плясова Л.М.* Введение в рентгенографию катализаторов. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2010.
13. *Lee B., Park T.J., Hande A., Kim M.J., Wallace R.M., Kim J., Liu X., Yi J.H., Li H., Rousseau M., Shenai D., Suydam* // Microelectron. Eng. – 2009. – **86**. – P. 1658.
14. *Cheng Xuerui, Zeming Qi., Zhang Huanjun, Zhang Guobin, Pan Guoqiang* // J. Rare Earth. – 2012. – **30**. – P. 189.
15. *Suzuki Chikashi, Kawai Jun, Takahashi Masao, Vlaicu Aurel-Mihai, Adachi Hirohiko, Mukoyama Takeshi* // Chem. Phys. – 2000. – **253**. – P. 27.