

На правах рукописи

Баранцев Николай Сергеевич

**Формирование тонкопленочных слоев
оксидов металлов методом реактивного
импульсного лазерного осаждения
и исследование их структурных
и функциональных свойств**

Специальность 01.04.07– «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Автор _____

Москва 2009

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор
НИЯУ МИФИ

Неволин Владимир Николаевич

Научный консультант:

кандидат физико-математических наук, старший
научный сотрудник

Зенкевич Андрей Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
НИИЯФ МГУ **Чеченин Николай Гаврилович**

доктор физико-математических наук, профессор
НИЯУ МИФИ **Троян Виктор Иванович**

Ведущая организация:

Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН
г.Москва

Защита состоится 25 ноября 2009 года в 15 часов 00 минут на заседании Диссертационного совета Д-212.130.04 НИЯУ «МИФИ» по адресу: 115409, Москва, Каширское ш., 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан 23 октября 2009 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Быстродействие, энергопотребление, долговечность и другие критические характеристики современных устройств микро- и нанoeлектроники, фотовольтаики и спинтроники определяются прежде всего физическими свойствами сверхтонких слоев материалов, составляющих базовые элементы этих устройств, и качеством границ раздела между слоями. Постоянно растущие требования к цифровым устройствам логики и памяти мотивируют непрерывный поиск и исследование новых материалов и их сочетаний в тонкопленочных и наноразмерных структурах, которые позволят улучшить функциональные характеристики этих устройств. Среди широко используемых в электронике и смежных с ней областей современной технологии материалов оксиды металлов занимают одно из важнейших мест благодаря большому разнообразию электрофизических, оптических, магнитных и других свойств. По совокупности электрофизических и термодинамических свойств в контакте с кремнием оксид на основе HfO_2 выбран в качестве материала для замены SiO_2 в качестве подзатворного диэлектрика в процессорах нового поколения. Две фазы оксида Cu ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$) рассматриваются для использования в качестве новых материалов фотогальванических ячеек благодаря сравнительно высокому коэффициенту поглощения в видимой области спектра, большой длине диффузии неосновных носителей заряда, нетоксичности и широкого распространения их в природе. Большой интерес, с точки зрения использования в качестве электродов для магнитных туннельных переходов, представляют ферромагнитные оксиды металлов (Fe_3O_4 , LaSrMnO_3). Оксид EuO является единственным бинарным ферромагнитным оксидом ($T_c=69$ К). Фундаментальный интерес представляет процесс формирования сверхтонких слоев оксидов наиболее электронейтральных металлов, таких как Au (Au_2O_3), при этом, сверхтонкие слои метастабильного оксида золота Au_2O_3 обладают высоким электрическим сопротивлением и потенциально могут быть использованы в качестве изолирующих слоев в устройствах на основе тонкопленочных структур.

Возможность исследования сверхтонких слоев оксидов металлов предполагает наличие отработанных методик роста, обеспечивающих точный контроль толщины, состава, структуры и других важных для приложений характеристик формируемых тонкопленочных слоёв. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) – распространенный лабораторный способ получения тонких пленок, обладающий рядом преимуществ, выделяющих его среди других методов роста. Метод основан на быстром испарении (абляции) материала твердотельной мишени сфокусированным лазерным из-

лучением большой мощности ($p \sim 5 \cdot 10^8$ Вт/см²) и конденсации разлетающихся частиц плазмы на подложке. Любой материал, поглощающий излучение длины волны используемого лазера, может быть использован в качестве мишени для формирования пленки. Материалы с шириной запрещенной зоны, гораздо большей энергии кванта излучения лазера, в частности многие оксиды металлов не могут быть аблированы таким образом, однако, для формирования тонких слоев этих материалов возможно использовать методику абляции металлической мишени в атмосфере кислорода, так называемого реактивного ИЛО (р-ИЛО). При этом, давление кислорода в камере и другие условия роста для получения оксидного слоя хорошего структурного качества и заданного фазового состава зависят от активности металла как восстановителя. Исследование механизмов образования тонкопленочных оксидов и условий, необходимых для окисления металлов различной активности, предоставляет возможность разработки методики формирования сверхтонких слоев оксидов металлов высокого качества с помощью реактивного ИЛО.

Цель работы

Целью данной диссертационной работы явилось установление механизмов формирования оксидов металлов в процессе реактивного импульсного лазерного осаждения при различных значениях основных параметров осаждения и определение влияния этих параметров на химический состав, структуру, оптические и электрические свойства формируемых слоев.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

1. Усовершенствована методика реактивного ИЛО для получения результатов, важных с точки зрения использования исследуемых материалов в фотовольтаике, спинтронике, микро- и нанoeлектронике.
2. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен анализ сплошности, стехиометрии и электронных свойств оксидов металлов, сформированных методом ИЛО при различных значениях основных параметров осаждения.
3. Выполнен анализ оптического поглощения методом спектрофотометрии и расчет оптической ширины запрещенной зоны оксидов металлов, сформированных методом ИЛО при различных значениях основных параметров осаждения.
4. Установлена и описана взаимосвязь между условиями роста и химическим составом, структурой, оптическими и электрическими свойствами полученных слоев оксидов металлов.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации

1. Впервые установлена однозначная взаимосвязь между параметрами роста при ИЛО и такими характеристиками получаемых материалов как ширина и структура запрещенной зоны, стехиометрия, фазовый состав, состояние границы раздела с подложкой.
2. Впервые установлено влияние активации молекулярного кислорода тлеющим разрядом в процессе формирования тонкопленочных оксидов металлов методом реактивного ИЛО на химический состав, оптические свойства получаемых слоев и границы раздела их с подложкой.
3. Установлены оптимальные параметры для получения сверхтонких слоев EuO методом реактивного ИЛО, и разработана методика их *in-situ* исследования, обеспечивающая сохранение стехиометрии сформированного оксида в процессе РФЭС-анализа.
4. Установлена корреляция ширины запрещенной зоны тонкопленочных слоев HfO_2 , формируемых при реактивном ИЛО, с содержанием в пленке «субоксидного» Hf.
5. Установлены условия формирования тонкопленочного оксида Au_2O_3 путем реализации механизма окисления в газовой фазе при реактивном ИЛО.

Практическая значимость

Разработка универсальной методики формирования тонкопленочных слоев оксидов химически активных и инертных металлов для последующего анализа их свойств и свойств границы раздела с подложкой различными методами предоставляет широкие возможности для создания новых материалов с улучшенными показателями для приложений наноэлектроники, спинтроники и фотовольтаики.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная методика реактивного ИЛО для роста тонкопленочных слоев оксидов металлов путем абляции металла в атмосфере молекулярного или активированного кислорода.
2. Установленная корреляция параметров роста со стехиометрией оксидного слоя, состоянием границы раздела и структурой запрещенной зоны.
3. Установленные механизмы формирования тонкопленочных оксидных слоев:
 - в газовой фазе в процессе взаимодействия лазерной плазмы металла с кислородом при давлениях $p_{\text{O}_2} > 10$ Па и осаждением образовавшихся кластеров оксидной фазы на подложке.

- на поверхности подложки путем взаимодействия металлического конденсата с кислородом, адсорбированным в интервалах между импульсами осаждения при $10^{-5} \text{ Па} < p_{\text{O}_2} < 1 \text{ Па}$.
4. Установленная корреляция между электронейтральностью металла и реализуемым механизмом формирования его оксидной фазы при реактивном ИЛО.
 5. Установленные закономерности образования сверхтонких слоев Au_2O_3 по механизму кластеризации в газовой фазе в результате лазерной абляции Au в атмосфере O_2 при $10 \text{ Па} < p_{\text{O}_2} < 70 \text{ Па}$.
 6. Выявленные условия формирования оксидных фаз EuO и Eu_2O_3 путем реализации стехиометрических соотношений Eu и O на поверхности подложки в процессе реактивного ИЛО.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных экспериментальных методов и на этой базе детальным рассмотрением физических явлений и процессов, определяющих формирование свойств тонкопленочных слоев оксидов металлов, а также непротиворечивостью полученных результатов с известными из литературы.

Личный вклад автора

1. Разработка плана экспериментов по формированию методом р-ИЛО тонкопленочных оксидов HfO_2 , Eu_xO_y , Cu_xO , Au_xO_y , и их анализ методами РФЭС, спектрофотометрии, резерфордского обратного рассеяния.
2. Обработка и интерпретация данных РФЭС, спектрофотометрии, резерфордского обратного рассеяния (РОР), построение на основе полученных результатов моделей, описывающих механизмы образования оксидов металлов при реактивном ИЛО.

Апробация результатов работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах и конференциях: научная сессия МИФИ - 2005, 2006, 2007, 2008, 2009; 14-ая Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика - 2007» (г. Зеленоград, Россия); 8-ая Российская научно-техническая конференция «Электроника, микро- и наноэлектроника» (г. Гатчина, Россия, 2006 г.); 36-ая Международная конференция по взаимодействию заряженных частиц с кристаллами (г. Москва, Россия, 2006 г.); 35-ая Международная конференция по взаимодействию заряженных частиц с кристаллами (г. Москва, Россия, 2005 г.); V Международная

конференция по микро- и нанoeлектронике (г. Звенигород, Россия, 2005 г.); NATO Advanced Research Workshop “Defects in Advanced High-k Dielectrics” DeHiK-2005 (г. С.-Петербург, Россия, 2005 г.); MRS Fall Meeting (Boston, USA, december 2004).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 77 наименований. Объем работы составляет 105 страниц текста, включая 47 рисунков и 6 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность разработки простой, гибкой и эффективной методики формирования тонкопленочных оксидов металлов, предназначенных для изучения возможностей их применения в устройствах нанoeлектроники, фотовольтаики, спинтроники и других областях современных технологий, сформулированы цель работы и решаемые задачи, описана научная новизна полученных результатов и их практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе описаны основные существующие методики формирования тонкопленочных слоев оксидов металлов. Приведено сравнение энергетических распределений конденсирующихся частиц и диапазонов допустимых давлений реактивного или буферного газа для различных методик. Представлены основные характеристики метода импульсного лазерного осаждения (ИЛО), его особенности и преимущества в сравнении с другими техниками роста. Показано, что прецизионность, оптимальный диапазон энергий конденсирующихся частиц, возможность роста в атмосфере буферных и реактивных газов в наиболее широком диапазоне давлений, простота инкорпорирования в существующие исследовательские комплексы и другие особенности ИЛО определяют его особое место среди лабораторных технологий формирования тонкопленочных структур.

Во второй главе рассмотрено взаимодействие плазмы испаренного материала с окружающим газом в процессе ИЛО, динамика распространения частиц плазмы и ее состав. Слои, полученные в результате абляции металлических и оксидных мишеней в атмосфере O_2 , не всегда удовлетворяют требованиям предъявляемым к стехиометрии, морфологии, электрическим и оптическим характеристикам. Для повышения качества формируемых слоев в процессе ИЛО применяются такие дополнения к процессу роста, стимулирующие окисление металла, как генерация возбужденных и ионизированных атомов и молекул кислорода, производимых радиочастотным электриче-

ским разрядом, осаждение в атмосфере O_3 и NO_2 , увеличение давления O_2 , использование ультрафиолетового излучения. Однако детальное исследование условий окисления металлов различной электронейтральности и образования сверхтонких слоев оксидов заданной фазы высокого качества при р-ИЛО до настоящего времени не было проведено.

EuO/Eu₂O₃.

Европий, металл с переменной валентностью, образует две фазы оксида: EuO и Eu₂O₃. Узкая область гомогенности и нестабильность фазы EuO в контакте с воздухом затрудняют формирование тонкого стехиометрического слоя оксида и его последующее исследование. Установлено, что в атмосфере O_2 при давлении выше 10^{-5} Па EuO (как и металлический Eu) за время ~ 1 с в толстом приповерхностном слое насыщается кислородом и переходит в стабильную фазу Eu₂O₃ через образование промежуточного оксида Eu₃O₄.

Методом РФЭС проведено *in-situ* исследование влияния средней скорости осаждения (частоты повторения лазерных импульсов) при ИЛО на количественное соотношение фаз EuO/Eu₂O₃ в формируемом слое при различных температурах подложки и установлено, что ближайшее к стехиометрическому EuO соотношение Eu/O в формируемом слое достигается при комнатной температуре, $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ Па, и частоте повторения лазерных импульсов 40 Гц.

Сформирована серия образцов на Si при температурах 20 и 370°C в атмосфере O_2 ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ Па) при частотах 2, 5, 20 и 40 Гц (Таблица 1).

Таблица 1

Список образцов Eu_xO_y, с указанием основных параметров роста

№ образца	Параметры роста		
	Частота импульсов, Гц	Температура подложки, °С	Давление в камере роста, Па
1	2	20	$1 \cdot 10^{-5}$
2	5	20	$1 \cdot 10^{-5}$
3	20	20	$1 \cdot 10^{-5}$
4	40	20	$1 \cdot 10^{-5}$
5	5	370	$1 \cdot 10^{-5}$
6	20	370	$1 \cdot 10^{-5}$
7	40	370	$1 \cdot 10^{-5}$
8	5	20	$1 \cdot 10^{-4}$

В процессе *in-situ* РФЭС анализа в остаточном вакууме $\sim 10^{-6}$ Па сформированный Eu_xO_y продолжает адсорбировать кислород, окисляясь до фазы Eu_2O_3 . Для предотвращения проникновения O в полученный слой после формирования пленки каждый образец в том же цикле покрывался сверхтонким изолирующим слоем графита. Толщина защитного слоя не превышала глубины зондирования РФЭС, позволяя получать информацию об оксиде, находящемся под ним. РФЭС-спектры основного уровня $\text{Eu}4d$ полученных образцов с наложенными модельными пиками приведены на Рис. 1.

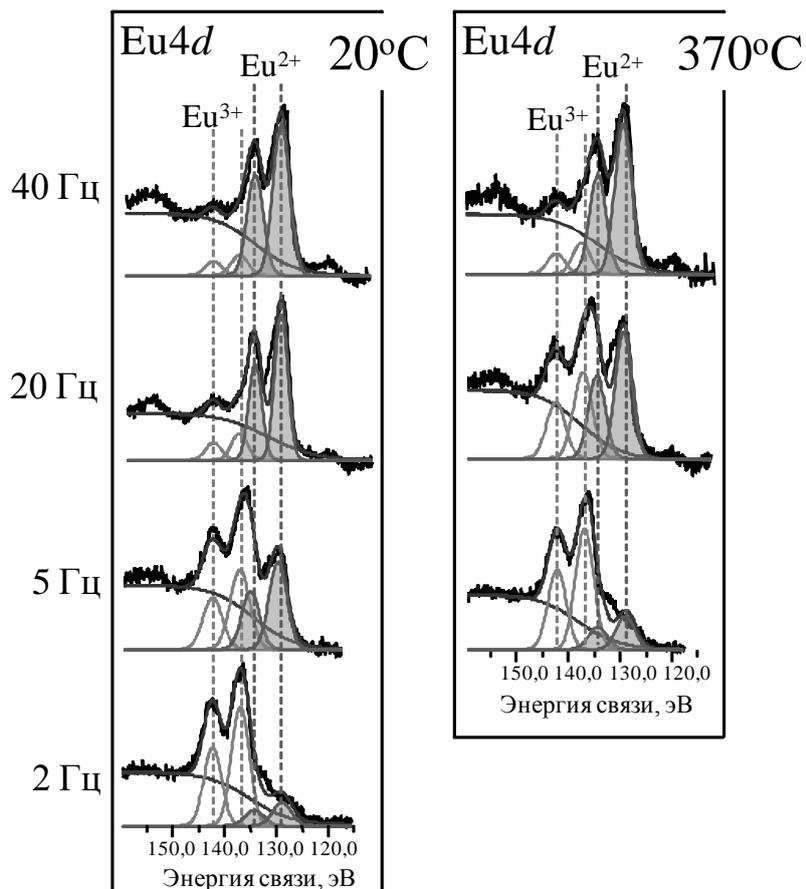


Рис. 1. РФЭС-спектры линий $\text{Eu}4d$ образцов, сформированных при температурах подложки 20 и 370°C в атмосфере O_2 при разных частотах повторения лазерных импульсов

Дублеты, отвечающие двух- и трехвалентному Eu, хорошо различимы на спектрах, их низкоэнергетичные пики по шкале энергий связи находятся в положениях 128,5 эВ и 135,5 эВ соответственно. Все полученные слои представляют собой смесь фаз в различном соотношении, которое определяется из сравнения интенсивностей линий Eu^{3+} и Eu^{2+} . С увеличением частоты повторения лазерных импульсов наблюдается увеличение вклада фазы EuO . Это объясняется достижением в процессе роста соотношения количества Eu/O на поверхности растущего слоя близкого к сте-

хиометрическому (1:1). Повышение температуры подложки приводит к уменьшению количества EuO по отношению к Eu_2O_3 . Зависимости количества Eu^{2+} относительно Eu^{3+} в растущем слое от частоты повторения импульсов для двух температур приведены на Рис. 2. На графике представлены 2 зависимости, отвечающие температурам подложки 20 и 370°C. Снижение относительного количества фазы EuO при повышении температуры подложки в процессе роста объясняется тем, что при температурах подложки $\sim 400^\circ\text{C}$ происходит десорбция металлического Eu с поверхности. Вследствие этого образуется недостаток Eu относительно O , приводящий к увеличению доли Eu_2O_3 в растущем слое. Фаза растущего оксида при р-ИЛО определяется количественным соотношением атомов Eu и O , конденсирующихся на поверхности за один лазерный импульс.

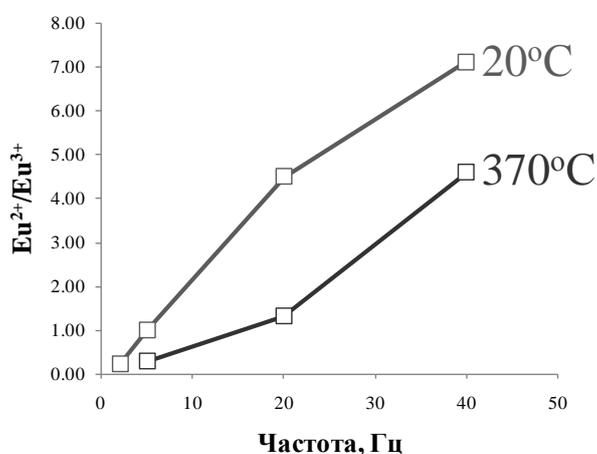


Рис. 2. Соотношение интенсивностей РФЭ линий $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, снятых на образце тонкопленочного EuO_x , в зависимости от частоты повторения лазерных импульсов для температур роста 20°C и 370°C.

Небольшой избыток O по отношению к Eu приведет образованию включений фазы Eu_2O_3 . Число атомов Eu , осаждаемых на подложку за один лазерный импульс зависит от энергии лазерного импульса (≤ 250 мДж) и от расстояния от мишени до подложки (10÷70 мм). При этом количество атомов кислорода, адсорбированных поверхностью осажденного слоя Eu за время до следующего лазерного импульса, определяется давлением кислорода и промежутком времени между импульсами (т.е. частотой повторения импульсов).

Результатом отжига системы $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Si}$ до $T=750^\circ\text{C}$ в вакууме стало образование силиката Eu . Об этом свидетельствуют данные *in-situ* анализа РФЭС эволюции фазового состава на разных стадиях отжига, приведенные на Рис. 3. На спектре основного уровня $\text{Eu}4d$, измеренного после отжига до $T=600^\circ\text{C}$, появляется линия, отвечающая Eu^{2+} , интенсивность линии Eu^{3+} при этом значительно снижается, падая поч-

ти до нуля при $T=750^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о полном переходе Eu в двухвалентное состояние. Параллельно с появлением линии Eu^{2+} в спектре $\text{Si}2p$ при $T=600^{\circ}\text{C}$ возникает интенсивная линия с энергией связи, соответствующей Si в силикате, весь кислород при этом согласно спектру $\text{O}1s$ также переходит в состояние с большей энергией связи.

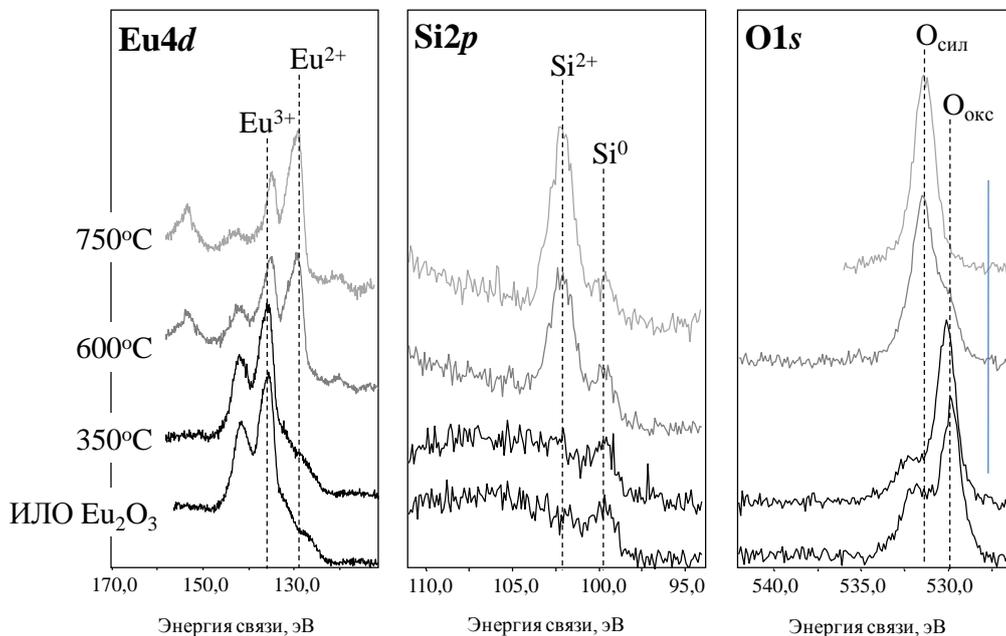


Рис. 3. *In-situ* РФЭС анализ основных уровней $\text{Eu}4d$, $\text{Si}2p$, $\text{O}1s$ тонкопленочного образца EuO_x в процессе отжига при различных температурах.

Проведен эксперимент по формированию тонкопленочного оксида Eu с использованием стехиометрической мишени Eu_2O_3 . Мишень спрессована из порошка Eu_2O_3 и отожжена до 1000°C . Согласно данным РФЭС (Рис. 4) и резерфордовского обратного рассеяния (Рис. 5), полученный слой представляет из себя смесь оксидов EuO и Eu_2O_3 с преобладанием фазы Eu_2O_3 .

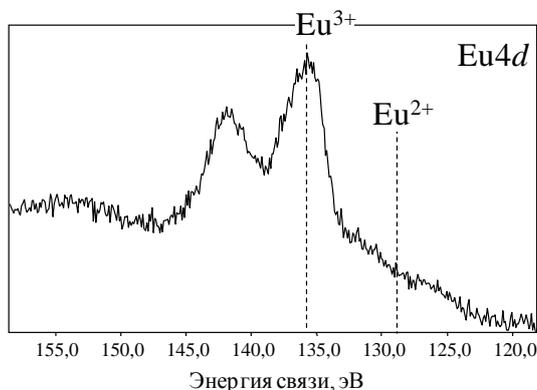


Рис. 4. РФЭС-спектр основного уровня $\text{Eu}4d$ образца, полученного с использованием мишени Eu_xO_y

Данные спектрофотометрии для данного образца коррелируют с результатами РФЭС (Рис. 6). В экспериментальной кривой поглощения можно выделить 3 линейных участка, экстраполируя которые до пересечения с осью энергии фотона получены 3 значения ширины запрещенной зоны: 5 эВ соответствует Eu_2O_3 , 1,2 эВ – EuO . Третье значение 3,3 эВ, вероятно, обусловлено образованием дополнительных уровней внутри запрещенной зоны Eu_2O_3 , обусловленных структурными дефектами.

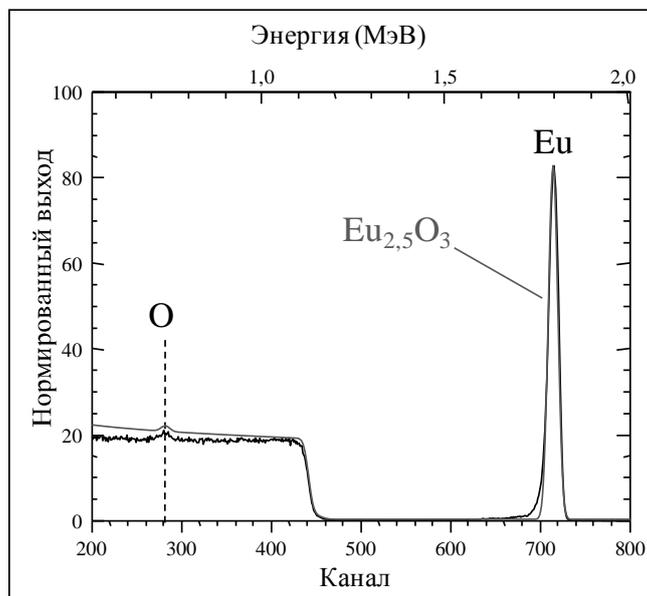


Рис. 5. Спектр резерфордского обратного рассеяния образца, полученного с использованием мишени Eu_xO_y (черный), с наложенным модельным спектром (серый).

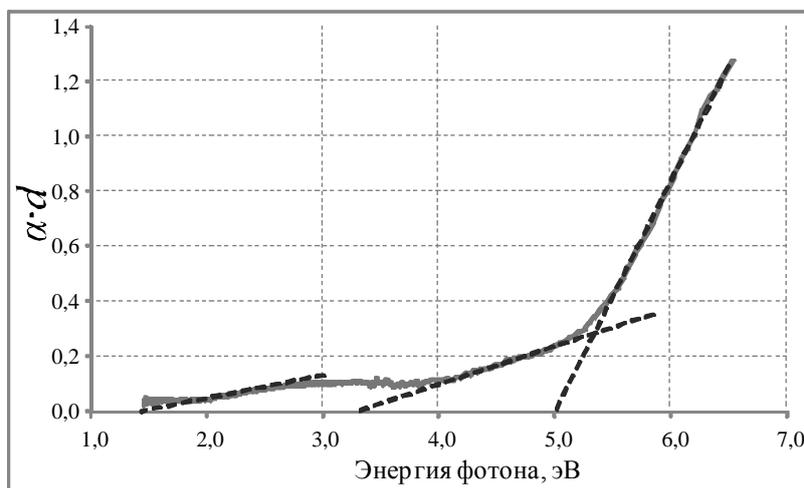


Рис. 6. Зависимость коэффициента оптического поглощения слоя Eu_xO_y от энергии фотона.

Таким образом, при формировании оксида Eu методом р-ИЛО реализуется механизм окисления металла на поверхности подложки. Высокая восстановительная способность Eu и существование более стабильной фазы Eu_2O_3 сводит задачу форми-

рования слоя фазы EuO к ограничению количества O в растущем слое, которое достигается за счет низкого давления O₂ в камере роста (1·10⁻⁵ Па) и высокой частоты повторения лазерных импульсов (40 Гц). Нагрев подложки в процессе роста до ~400°C приводит к десорбции металлического Eu с поверхности и, как следствие, увеличению доли фазы Eu₂O₃ в пленке. Результатом эксперимента по формированию сверхтонкого оксида Eu с использованием мишени Eu₂O₃, стал слой, представляющий смесь фаз EuO и Eu₂O₃.

HfO₂

Для установления влияния давления кислорода и его активации на стехиометрию, химическое состояние компонентов и ширину запрещенной зоны слоев HfO₂, образованных при р-ИЛО, серия образцов тонкопленочного HfO₂, полученных при различных условиях (Таблица 2), анализировалась методами РФЭС и спектрофотометрии.

Таблица 2

Список образцов HfO₂ с кратким описанием параметров роста

№ образца	Параметры роста			
	Давление в камере, Па			Температура отжига в O ₂ , °C (p _{O₂} = 5 Па)
	O ₂	O	Вакуум	
1	-	-	2·10 ⁻⁶	750
2	0,5	-	-	-
3	0,5	-	-	750
4	5	-	-	-
5	50	-	-	-
6	-	5	-	-

В ходе компьютерного моделирования РФЭС спектров линии Hf4f дублет Hf задавался двумя гауссовыми линиями в положениях канонического оксида на шкале энергии связи Hf⁴⁺ ($E^b_1=18,2$; $E^b_2=20$ эВ) и заданным соотношением площадей под пиками, а наблюдающееся на экспериментальном спектре «плечо» с меньшей энергией связи описывалось дополнительным дублетом, которому соответствует «субоксидный» Hf в состоянии с валентностью <+4 (Рис. 7). Расчет соотношений площадей под основной и дополнительной линией в спектрах позволил количественно оценить содержание «субоксидного» Hf в сформированных оксидах. В определенном количестве «субоксидный» Hf присутствует во всех полученных образцах (Таблица 3). Образец №2, полученный в атмосфере O₂ без применения дополнительных обработок, со-

держит наибольшее количество «субоксидного» Hf. Наименьшее относительное количество избыточного Hf содержится в образце №6, изготовленном в атмосфере активированного кислорода (~2% от общего количества Hf в оксиде). Данные о содержании в оксиде дополнительного состояния Hf коррелируют с результатами оптической спектроскопии, согласно которым меньшим содержаниям дополнительного Hf соответствуют большие ширины запрещенной зоны.

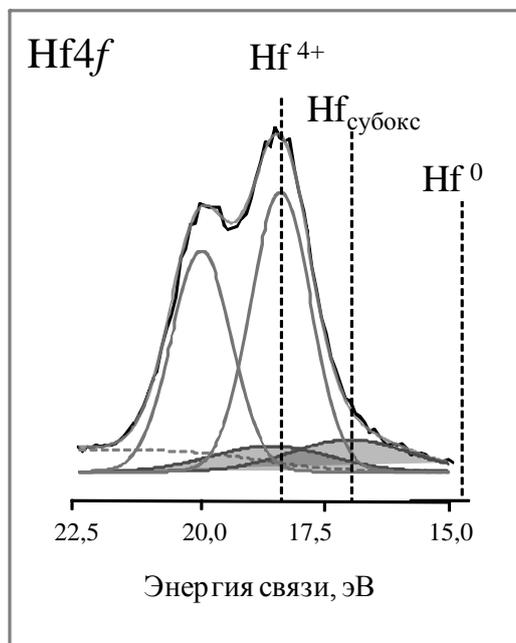


Рис. 7. РФЭ спектр Hf4f образца 4, сформированного в атмосфере молекулярного кислорода при $p=6$ Па, моделированный двумя дублетами с гауссовой формой линии.

Таблица 3

Относительное содержание в полученных образцах «субоксидного» Hf по данным РФЭС и ширины запрещенных зон исследуемых образцов.

№ образца	Результаты обработки полученных данных	
	Доля «субоксидного» Hf (РФЭС)	Ширина запрещенной зоны, эВ
1	0,05	5,53
2	0,22	-
3	0,04	5,58
4	0,17	5,15
6	0,02	5,66

Зависимость величины запрещенной зоны исследуемых слоев HfO₂ от содержания «субоксидного» Hf представлена на Рис. 8.

В образце, полученном в атмосфере активированного кислорода, на границе раздела HfO_2/Si присутствует слой SiO_2 , о котором свидетельствует интенсивная линия в РФЭ-спектре $\text{Si}2p$ (Рис. 9) этого образца, отвечающая по энергии связи ($E^b=103,2$ эВ) кремнию в окисленном состоянии.

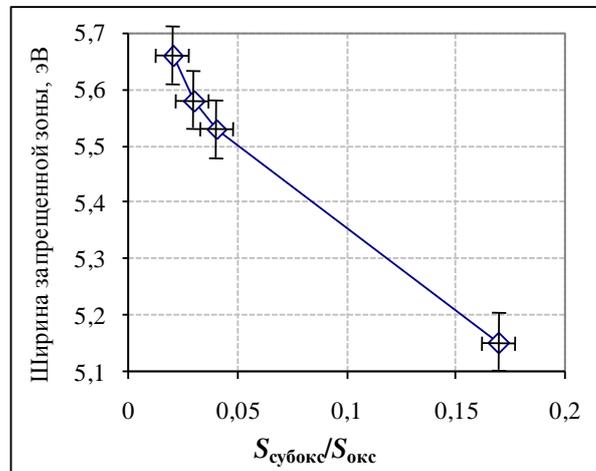


Рис. 8. График зависимости ширины запрещенной зоны оксида от относительного содержания в нем недоокисленного Hf (справа отмечены номера образцов, которым соответствуют точки на графике).

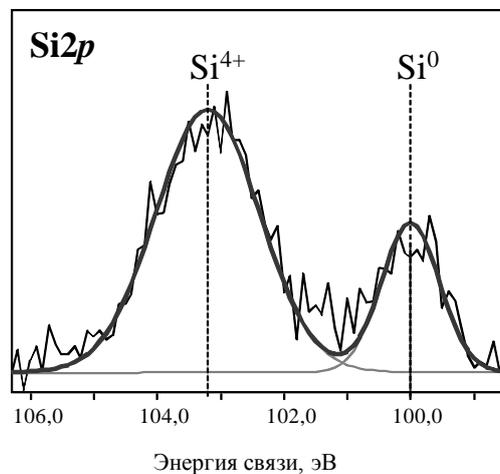


Рис. 9. РФЭ-спектр линии $\text{Si}2p$: два пика отвечают связям Si-Si ($E^b=100$ эВ) и Si-O ($E^b=103$ эВ).

Используя известную методику расчета толщины слоя SiO_2 на поверхности подложки кремния по соотношению интенсивностей пиков $\text{Si}^{4+}/\text{Si}^0$ в РФЭ-спектрах, получено, что в данном образце толщина SiO_2 составляет $d_{\text{SiO}_2} \sim 3,5$ нм. Это на порядок больше толщины оксидов, сформированных в атмосфере молекулярного кислорода, толщина SiO_2 в которых не превышает $d \sim 1$ нм.

Анализ химического состояния атомов О с помощью РФЭ показал, что повышение давления O_2 в камере до 5 Па и выше приводит к появлению в формируемых слоях HfO_2 избыточного кислорода. Об этом свидетельствует дополнительная линия в спектрах уровня $O1s$ с энергией связи $E^b=532,6$ эВ (Рис. 10), которая может быть связана либо с образованием гидроксида $Hf(OH)_3$ на поверхности полученного слоя, либо с надстехиометрическим кислородом в объеме пленки, «захваченным» в процессе HfO_2 конденсации.

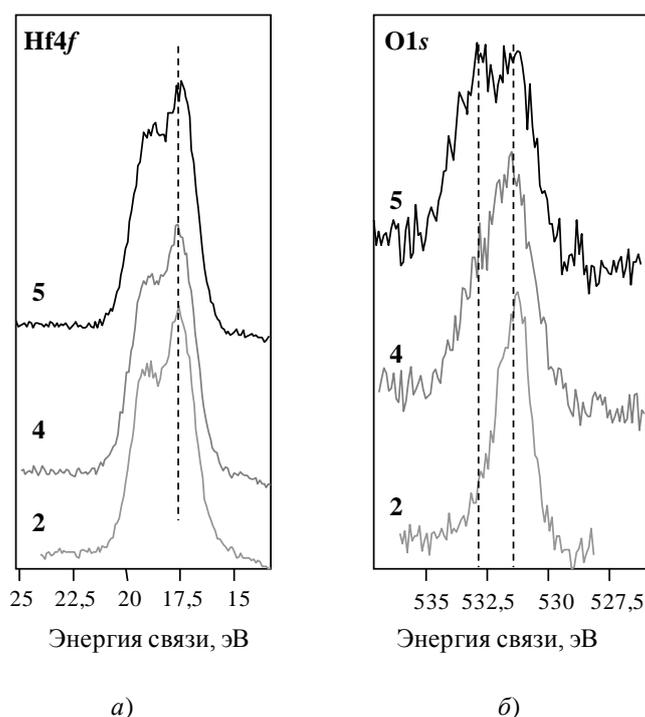


Рис. 10. РФЭ спектры HfO_2 образцов 2, 4, 5 сформированных методом р-ИЛО при давлениях O_2 : 0,5; 5 и 50 Па соответственно: а) $Hf4f$; б) $O1s$

Таким образом, при формировании тонкопленочного HfO_2 методом р-ИЛО давление O_2 и его активация определяют состав растущего слоя. Рост оксида происходит по механизму окисления на поверхности. При давлении 0,5 Па в полученных слоях присутствует недоокисленный, или «субоксидный», Hf, по энергии связи занимающий промежуточное положение между металлическим Hf и гафнием в оксиде. Экспериментально показано, что с ростом концентрации «субоксидного» Hf монотонно уменьшается эффективная ширина запрещенной зоны HfO_2 . В составе пленки, полученной при давлении 50 Па, наблюдается избыточный надстехиометрический кислород, заключенный в пленку в процессе роста, химически не связанный с Hf. Состав пленки, ближайший к стехиометрическому, и максимальное значение ширины запрещенной зоны зафиксированы в образце, сформированном в атмосфере активированного O при давлении ~ 5 Па, однако толщина промежуточного слоя SiO_2 , расту-

щего на границе раздела HfO_2/Si при таких условиях, составляет $\sim 3,5$ нм, что снижает токи утечки через изолирующий слой, но также и его общую емкость.

$\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$

В камере роста в атмосфере O_2 при различных давлениях распылялась мишень металлического Cu (частота повторения лазерных импульсов – 5 Гц). На пути разлета лазерной плазмы установлены кварцевые микровесы, и в процессе осаждения Cu при различных давлениях кислорода измерялась масса осаждаемого покрытия. По наклону кривой изменения частоты колебаний установлено влияние давления O_2 во время роста на фазовый состав тонкопленочного CuO_x . На Рис. 11 представлена зависимость частоты колебаний кварцевого генератора в процессе формирования на нем слоя CuO_x при различных давлениях от количества лазерных импульсов по мишени Cu .

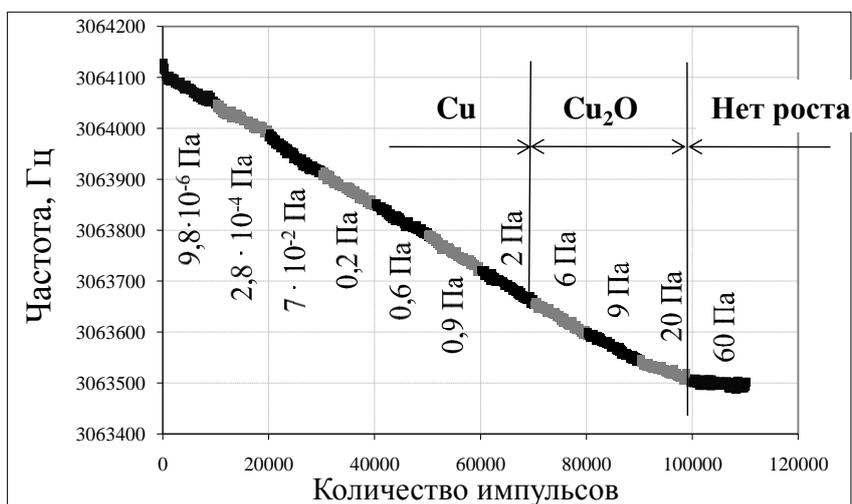


Рис. 11. Зависимость частоты колебаний кварцевого генератора в процессе формирования на нем слоя CuO_x при различных давлениях от количества лазерных импульсов по мишени Cu . Отмечены диапазоны давлений, в которых на поверхности подложки образуется слой $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ или рост отсутствует

График представляет собой прямую линию с резким изломом в точке, соответствующей давлению 50 Па. При этом давлении и выше частота кварцевого кристалла остается неизменной, т.е. роста пленки не происходит, так как все частицы плазмы рассеиваются на атомах газа, не достигая подложки. Результаты сопоставлены с данными РФЭС образцов, сформированных при различных давлениях O_2 , и установлено давление ($p=0,9$ Па), ниже которого на подложке формируется слой металлического Cu . Оксидная фаза Cu_2O формируется при $1 \text{ Па} < p_{\text{O}_2} < 20 \text{ Па}$, что соответ-

ствуется давлению частичной или полной термализации лазерной плазмы. Следовательно тонкопленочный Cu_2O формируется по механизму окисления в газовой фазе.

Таблица 4

Список образцов Cu_xO с кратким описанием условий роста

№ образца	Параметры роста		
	Давление в камере, Па		Температура подложки, °С
	O_2	O	
1	$1 \cdot 10^{-3}$	-	комн.
2	1	-	комн.
3	-	5	комн.
4	1.3	-	450
5	3.5	+ окисление в актив. O	

Проанализирована серия образцов CuO_x , сформированных при различных условиях (Таблица 4). Методом РФЭС проводилось *in-situ* исследование начальных стадий образования оксида Cu на поверхности подложки Si (образец №4) при ИЛО в атмосфере O_2 ($p=1,3$ Па). Температура подложки в процессе роста составила 450°C (Рис. 12).

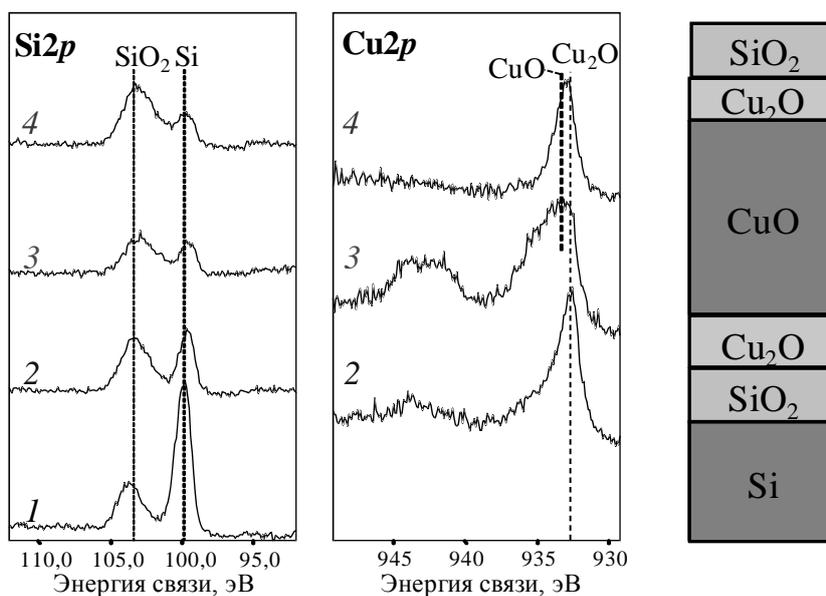


Рис. 12. *In-situ* РФЭС анализ основных уровней $\text{Si}2p$ и $\text{Cu}2p$ на начальных стадиях роста оксида Cu (образец №4):

1 - исходная поверхность Si с естественным оксидом SiO_2 (~1нм); 2 - ИЛО Cu в O_2 при $T=450^\circ\text{C}$ и $p=1,3$ Па (1,2нм); 3 - ИЛО Cu в O_2 при $T=450^\circ\text{C}$ и $p=1,3$ Па (2,3нм); 4 - ИЛО Si (1нм) на пленку CuO при $T=20^\circ\text{C}$ в вакууме ($p=1 \cdot 10^{-6}$ Па)

Из данных РФЭС следует, что первые монослои формируемого оксида представляют собой фазу Cu_2O . Об этом свидетельствует положение линии на спектре $\text{Cu}2p$ ($E^b=932,7$ эВ). Смещение линии $\text{Cu}2p$ ($E^b=933,2$ эВ) и появление сателлита со

стороны большей энергии связи относительно основного пика в спектре, полученном в процессе дальнейшего роста при неизменных условиях, указывает на формирование фазы CuO. Линия Cu в спектре, измеренном сквозь тонкий слой Si, нанесенный на сформированную оксидную пленку, находится по энергии связи в положении одновалентного Cu. Из этого можно заключить, что в контакте с Si, являющимся лучшим восстановителем, приграничный слой CuO обедняется кислородом, который расходуется на окисление слоя Si, прилегающего к CuO, в то время как CuO восстанавливается до Cu₂O.

РФЭС анализ слоев Cu_xO показывает, что фаза CuO формируется в O₂ при T=450°C (p=1,3 Па), а также в атмосфере активированного кислорода (p=5 Па) либо в результате доокисления в активированном кислороде пленки, сформированной в O₂ (p=3,5 Па).

Вакуумный отжиг до температуры T=700°C слоя CuO (№5) на Si (Рис. 13) приводит к восстановлению CuO до Cu₂O. Анализируемая пленка сформирована в атмосфере O₂ (p=3,5 Па) и подвергнута дополнительному окислению в атмосфере активированного кислорода. В заключение образец подвергался термической обработке в вакууме (p=1·10⁻⁵ Па) при температуре T=860°C. Повышение температуры производилось в несколько ступеней, после каждой из которых осуществлялся *in-situ* РФЭС анализ поверхности.

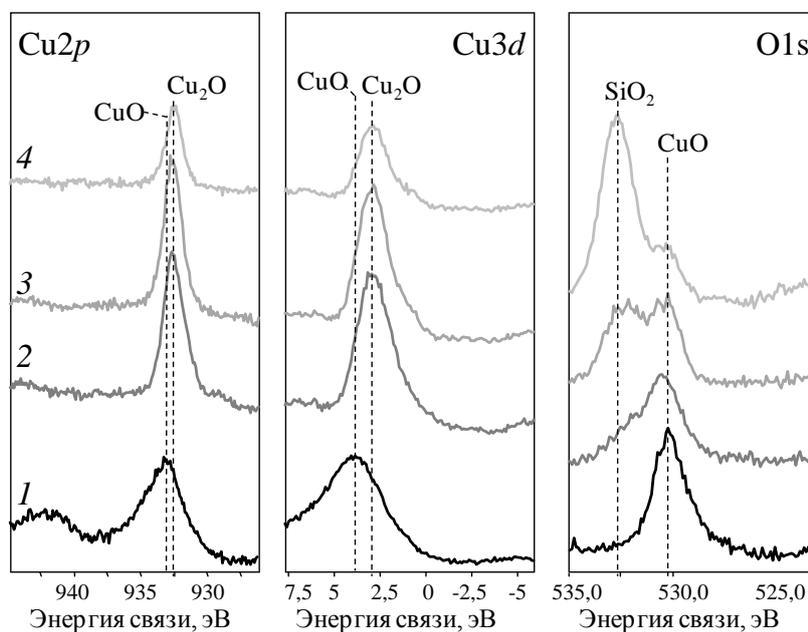


Рис. 13. Эволюция РФЭС-спектров основных уровней Cu2p, Cu3d, O1s в процессе вакуумного отжига (p=1·10⁻⁷ Па): 1 – 350°C; 2 – 750°C; 3 – 800°C; 4 – 860°C.

Начальное положение линий $Cu2p$, $Cu3d$ и $O1s$ по шкале энергий соответствует фазе CuO ($E^b=933,2$ эВ). При повышении температуры до $T=700^\circ C$ наблюдается сдвиг линий $Cu2p$ ($\sim 0,5$ эВ) и $Cu3d$ ($\sim 1,2$ эВ) в сторону меньших энергий связи. При температуре $800^\circ C$ интенсивность линий Cu значительно снижается, что сопровождается появлением в спектре $O1s$ второго пика с энергией связи, соответствующей $Si-O$ ($E^b=532,6$ эВ). Это объясняется тем, что при $T\sim 800^\circ C$ начинается процесс коагуляции (укрупнения зерен), продолжающийся при повышении температуры (до $T=860^\circ C$) и приводящий к нарушению сплошности пленки.

Согласно результатам спектроскопии (Рис. 14) образца №3, полученного в атмосфере активированного кислорода ($p=5$ Па), ширина запрещенной зоны (E_g) образованного оксидного слоя составляет $1,3$ эВ, что соответствует фазе CuO . Для р-ИЛО в атмосфере O_2 (образец №2) E_g полученного оксида $\sim 2,2$ эВ (Cu_2O). Это согласуется с результатами РФЭС.

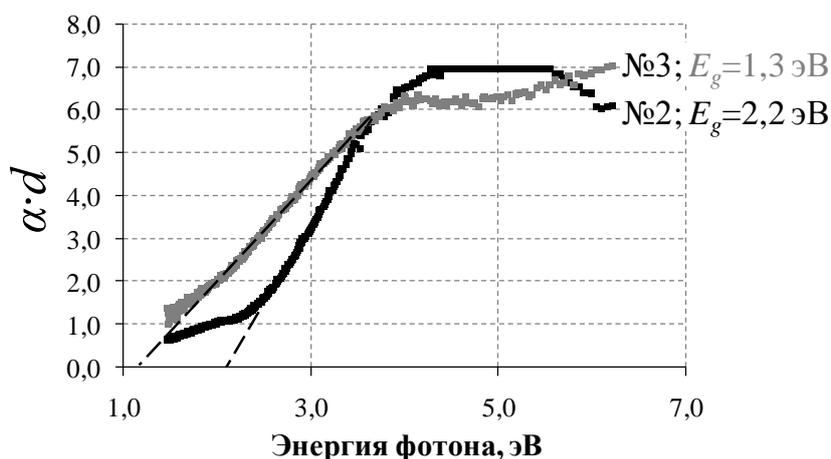


Рис. 14. Зависимость поглощения слоев Cu_xO от энергии фотона

Таким образом, образование сверхтонкого слоя фазы Cu_2O происходит по механизму окисления в газовой фазе. Образования слоя фазы CuO в процессе р-ИЛО в O_2 при комнатной температуре подложки не происходит. Получение слоя CuO при $T_{комн}$ возможно только в атмосфере активированного кислорода ($p=5$ Па) либо при окислении предварительно полученного слоя Cu_2O в активированном O_2 ($p=1.3$ Па) CuO образуется при $T_{подложки}=450^\circ C$.

Au_2O_3

Золото, являясь наиболее инертным из существующих металлов, образует нестойкую химическую связь с O в строго определенных условиях.

На Рис. 15 представлена экспериментальная зависимость частоты колебаний кристалла кварцевых микровесов в процессе нанесения на него слоя Au методом ИЛО от давления O_2 в камере роста, построенная в логарифмическом масштабе. Зависимость носит линейный характер с постоянным коэффициентом наклона вплоть до давления $p=30$ Па, при котором наблюдается излом прямой.

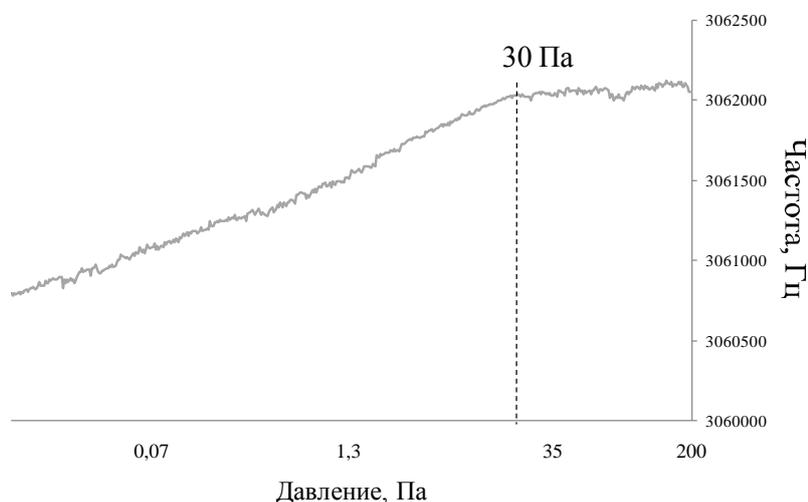


Рис. 15. Изменение частоты кристалла кварца в процессе нанесения на него слоя Au методом ИЛО в зависимости от давления O_2 в камере роста

График зависимости при давлениях выше $p=30$ Па может также быть аппроксимирован прямой линией, но с коэффициентом наклона $\ll 1$, что свидетельствует о снижении скорости роста пленки, связанном с рассеянием на атомах буферного газа. При давлении, соответствующем точке излома экспериментальной зависимости, происходит термализация лазерной плазмы в результате рассеяния на атомах и молекулах кислорода. В таких условиях частицы плазмы с нулевой энергией агломерируют в газовой фазе и конденсируются на поверхности подложки в виде крупных кластеров, включающих как металлическую, так и оксидную фазу.

Проведена серия экспериментов по формированию образцов (Таблица 5) тонкопленочного Au_2O_3 в атмосфере O_2 при давлениях в области $p=30$ Па и *in-situ* РФЭС анализу химического состояния атомов Au и O на поверхности образовавшихся слоев. Результаты РФЭС анализа представлены на Рис. 16(a). На экспериментальные РФЭС-спектры линий $Au4f$ и $O1s$ наложены модельные пики гауссовой формы. В РФЭС-спектрах $Au4f$ кроме известной линии металлического Au ($E^b=86$ эВ) присутствует линия с большей энергией связи ($E^b=87$ эВ). Эта энергия соответствует химической связи с O, и образованию оксида Au_2O_3 . По мере увеличения давления с 10 Па до 77 Па интенсивность линии, отвечающей Au_2O_3 увеличивается, что свидетельствует об увеличении доли окисленного Au в формируемом слое. Вместе с появлением допол-

нительной линии $Au4f$, наблюдается появление линии в спектре уровня $O1s$, интенсивность которой растет пропорционально росту площади под пиком «оксидного» Au с увеличением давления O_2 в камере роста.

Таблица 5

Список образцов Au_xO_y с указанием основных параметров роста

№ образца	Параметры роста	
	Давление O_2 в камере, Па	Геометрия мишень-подложка
1	12	прямая
2	38	прямая
3	49	прямая
4	77	прямая
5	12	тенивая

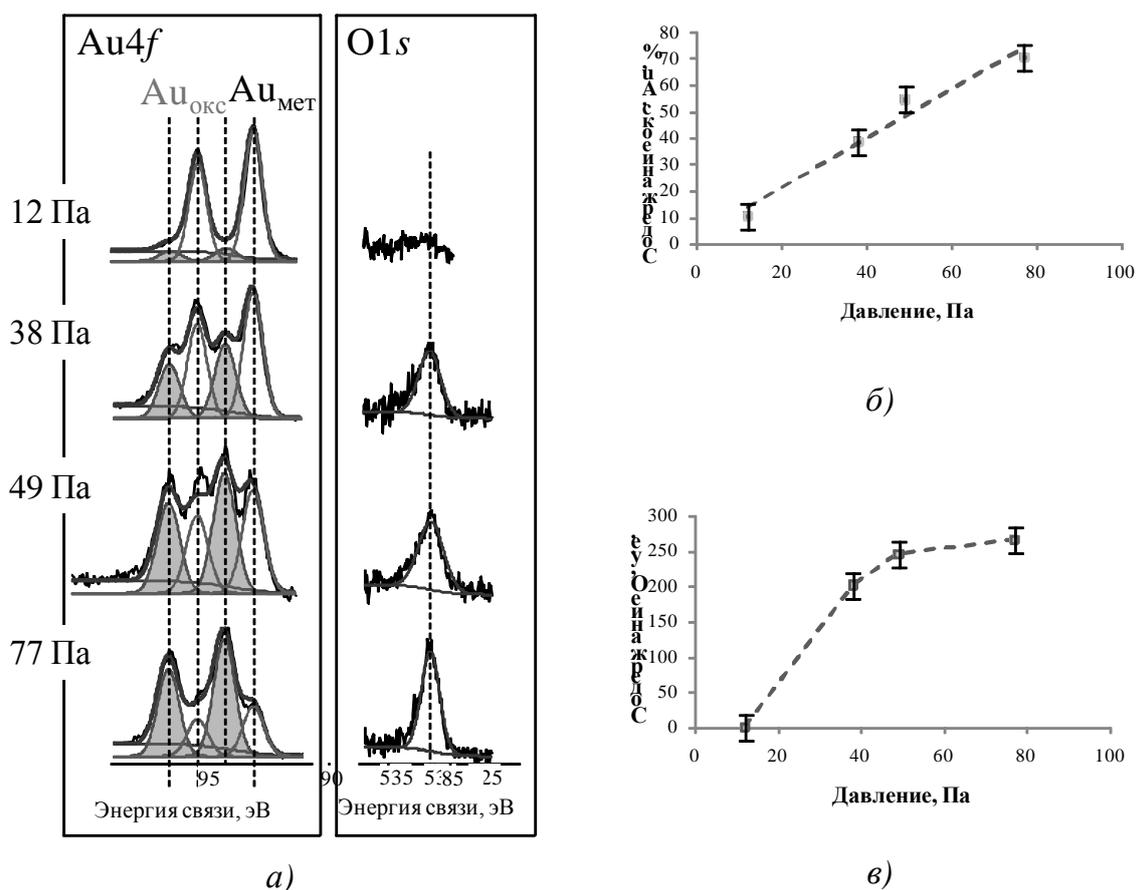


Рис. 16. а) РФЭ-спектры линий $Au4f$ и $O1s$ образцов Au_xO_y сформированных при стандартном взаимной геометрии мишень-подложка в атмосфере O_2 при различных давлениях; б) Зависимость относительного содержания O в образцах Au_xO_y от давления O_2 в камере роста; в) Зависимость относительного содержания окисленного и металлического Au от давления в камере роста

Зависимость относительного содержания О в образцах Au_xO_y от давления O_2 в камере роста и зависимость относительного содержания окисленного Au по отношению к металлическому Au от давления в камере роста приведены на Рис. 16(б,в).

Образование в газовой фазе этих наноструктурированных частиц происходит в области лазерного факела, расположенной за фронтом ударной волны, образующейся в процессе абляции материала мишени вследствие торможения атомов материала мишени молекулами газа. В этой области лазерного факела находится перенасыщенный пар материала мишени, являющийся благоприятной средой для образования конденсированных частиц.

Согласно РФЭС в образце, сформированном при давлении O_2 77 Па ~70% атомов Au находятся в окисленном состоянии. Дальнейшее повышение давления O_2 не приводит к увеличению доли окисленных атомов, а ведет только к резкому снижению скорости роста пленки.

Проведен РФЭС анализ образца №5, сформированного в «теневого» (Рис. 17) геометрии расположения мишени относительно подложки. Согласно полученным данным, в окисленном состоянии находится ~80% атомов Au.

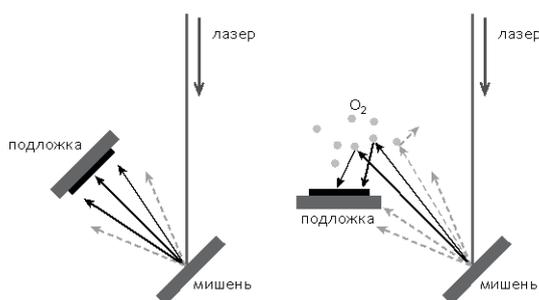


Рис. 17. Схематическое изображение процесса роста оксида методом прямого (слева) и теневого (справа) осаждения

На Рис. 18 приведены, наложенные друг на друга, РФЭС-спектры основных уровней $Au4f$ образцов 1 и 5, а также соответствующие спектры $O1s$ данных образцов, сформированных при одинаковых давлениях O_2 , но в различной геометрии. В спектре уровня $Au4f$ образца 5 составляющая, отвечающая окисленному Au значительно превышает по интенсивности дублет металлического Au, в отличие от спектра образца 1, в котором большая часть Au находится в металлическом состоянии. Количественная оценка доли окисленного Au в образцах 1 и 5 согласуется с количеством кислорода в данных образцах, рассчитанном исходя из интенсивностей соответ-

вующих линий в спектрах $O1s$. Этот факт свидетельствует об эффективности метода «теневого» осаждения для роста оксидов инертных металлов.

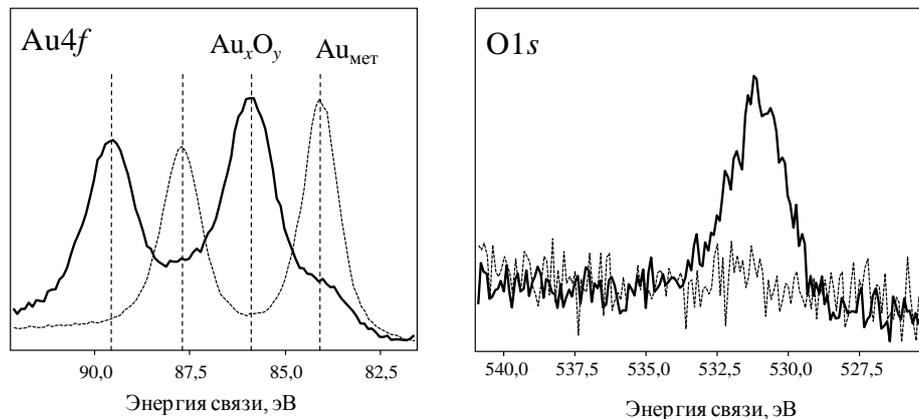


Рис. 18. РФЭ-спектры основных уровней $Au4f$ и $O1s$ образцов 1 и 5, сформированных в «прямой» (пунктирная линия) и «теневого» (сплошная линия) геометрии расположения мишени относительно подложки

Таким образом, формирование Au_2O_3 происходит по механизму кластеризации в газовой фазе. При росте в «прямой» геометрии мишень-подложка содержание оксидной фазы в формируемых слоях по отношению к количеству неокисленного металла наблюдается при давлениях $O_2 > 10$ Па, и увеличивается с ростом давления. Скорость роста пленки при этом снижается вследствие эффективного рассеяния на молекулах O_2 вплоть до $p \approx 80$ Па, при котором рост пленки прекращается. Максимальная концентрация окисленных атомов Au получена при $p = 77$ Па и составляет $\sim 70\%$ от общего количества Au. При использовании «теневого» геометрии осаждения относительное количество окисленного Au составляет $\sim 80\%$, однако слои сформированные таким образом обладают рыхлой аморфной структурой.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана методика реактивного ИЛО для роста тонкопленочных слоев оксидов металлов путем абляции металла в атмосфере молекулярного или активированного кислорода.
2. Установлена корреляция параметров роста со стехиометрией оксидного слоя, состоянием границы раздела и структурой запрещенной зоны.
3. Установлены два механизма формирования тонкопленочных оксидных слоев:
 - в газовой фазе в процессе взаимодействия лазерной плазмы металла с кислородом при давлениях $p_{O_2} > 10$ Па и осаждением образовавшихся кластеров оксидной фазы на подложке;

- на поверхности подложки путем взаимодействия металлического конденсата с кислородом, адсорбированным в интервалах между импульсами осаждения при $10^{-5} \text{ Па} < p_{\text{O}_2} < 1 \text{ Па}$.
4. Установлена корреляция между электронейтральностью металла и реализуемым механизмом формирования его оксидной фазы при реактивном ИЛО.
 5. Установлено, что при лазерной абляции Au в атмосфере O₂ при $10 \text{ Па} < p_{\text{O}_2} < 77 \text{ Па}$ на поверхности различных подложек возможно формирование слоя AuO_x толщиной до 0,1 мкм по механизму взаимодействия в газовой фазе.
 6. Получены условия формирования оксидных фаз EuO и Eu₂O₃ путем реализации стехиометрических соотношений Eu и O на поверхности подложки в процессе реактивного ИЛО.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. А.В. Зенкевич, Ю.Ю. Лебединский, Н.С. Баранцев, В.Н. Неволин, Дж. Скарел, М. Фанчулли и В.С. Куликаускас. Исследование РФЭС / СРМИ кинетики деградации тонкопленочных слоев HfO_2 на $\text{Si}(100)$ во время вакуумного отжига. – Микроэлектроника, 2006, т.35, №4, с. 248-254.
2. R. Mantovan, M. Georgieva, M. Fanciulli, A. Goikhman, N. Barantsev, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiO}_2$ structures for spintronics. – Phys.stat.sol.(a), 2008, №205, с. 1753-1757.
3. М.А. Лапшина, Д.О. Филатов, Д.А. Антонов, Н.С. Баранцев. Резонансное туннелирование в нанокластерах Au на поверхности тонких пленок SiO_2/Si при исследовании методом комбинированной сканирующей туннельной/атомно-силовой микроскопии. - Поверхность, 2009, №7, с. 73-79.
4. Н.С. Баранцев, А.В. Зенкевич, Ю.Ю. Лебединский, И.П. Сипайло, В.П. Гладков, В.Н. Неволин. Реактивное импульсное лазерное осаждение тонкопленочных слоев HfO_2 на $\text{Si}(100)$. – Перспективные материалы, 2008, №6, с. 26-32.
5. R. Mantovan, C. Wiemer, A. Lamperti, M. Georgieva, M. Fanciulli, A. Goikhman, N. Barantsev, Yu. Lebedinskii, A. Zenkevich. Mössbauer spectroscopy study of interfaces for spintronics. - Hyperfine Interactions, 2009, DOI 10.1007/s10751-009-9982-z.
6. Н.С. Баранцев, Ю.Ю. Лебединский, В.Н. Неволин. Эволюция фазового состава лазерноосажденных тонкопленочных слоев Cu_xO на Si. – В сб.: Труды Научной сессии МИФИ - 2009, т. 7, с. 157-159.
7. Н.С. Баранцев, А.А. Чуприк, П.Н. Черных, А.В. Зенкевич, В.Н. Неволин. Формирование наноструктурированных пленок Au методом импульсного лазерного осаждения. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ - 2008, т. 7, с. 178-180.
8. Р.Р. Сайфутдинов, Н.С. Баранцев, А.В. Зенкевич, Ю.Ю. Лебединский, А.А. Тимофеев, В.Н. Неволин. Формирование тонкопленочных слоев AuO_x методом реактивного импульсного лазерного осаждения. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ - 2007, т. 15, с. 39-41.
9. Н.С. Баранцев, А.В. Зенкевич, Ю.Ю. Лебединский, И.П. Сипайло, В.П. Гладков, В.Н. Неволин. Влияние параметров роста при импульсном лазерном осаждении тонкопленочных слоев HfO_2 на их химический состав и оптические свойства. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ - 2006, т. 4, с.207-207.
10. Н. Баранцев, Ю.Ю. Лебединский, А.В. Зенкевич и В.Н. Неволин. *In-situ* исследование роста и термической стабильности сверхтонких слоев HfO_2 на кремнии. – В сб.: Труды научной сессии МИФИ - 2005, т.4, с. 206-207.
11. Ю.Ю. Лебединский, А.Зенкевич, Н. Баранцев, В.Н. Неволин, Д. Скарел, М. Фанчулли. Кинетика деградации сверхтонких слоев HfO_2 на $\text{Si}(100)$ при вакуумном отжиге. – В сб.: Труды 5-ой Международной конференции «Микро- и наноэлектроника-2005», г. Звенигород, с. 114-116.