

О ВЛИЯНИИ КИСЛОРОДНОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ГАФНИЯ

© 2024 г. В. А. Лузанов

*Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН,
пл. Введенского, 1, Фрязино, Московская обл., 141190 Российская Федерация*

E-mail: valery@luzanov.ru

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 14.12.2023 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Методом магнетронного реактивного распыления в условиях кислородной бомбардировки получены пленки оксида гафния. Структурный анализ показал, что присутствие кислородной бомбардировки в процессе роста пленки приводит к изменениям ближнего порядка в кристаллической структуре полученных пленок.

Ключевые слова: оксид гафния, кислородная бомбардировка, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0033849424110058, **EDN:** HOGBLL

Ровно сто лет назад открытие нового элемента — гафния — дало старт многочисленным исследованиям его соединений. В настоящее время оксид гафния HfO_2 , благодаря своим уникальным физическим свойствам, широко используется в различных областях науки и технологии. Высокий коэффициент преломления в сочетании с низким поглощением в широком диапазоне длин волн определяет его применение в качестве просветляющего покрытия для приборов, работающих как в ультрафиолетовой области, так и в ИК-диапазоне. Высокая диэлектрическая проницаемость, низкие токи утечки и высокая термостабильность дает преимущество в использовании пленок оксида гафния в качестве изолятора в структурах металл—диэлектрик—металл, например, в ячейках памяти с произвольным доступом.

Изучение оксида гафния показало существование трех полиморфных модификаций: моноклинной, кубической и тетрагональной. Стабильная при температуре ниже 1650°C , моноклинная фаза является неполярной, так же как и другие высокотемпературные фазы. Тем удивительнее было обнаружение сегнетоэлектрических свойств в тонких пленках оксида гафния. В [1] авторы сообщили о том, что при определенных условиях в тонких (около 10 нм) пленках на основе HfO_2 наблюдается образование орторомбической фазы, связанной с сегнетоэлектрическими свойствами таких пленок.

Как известно, зачастую физические свойства материалов в виде пленок отличаются от объемных материалов и зависят от используемого метода получения. Это касается и оксида гафния. В последнее время для осаждения пленок HfO_2 были использованы многочисленные методы:

радиочастотное распыление [2], импульсное лазерное осаждение [3], химическое осаждение из газовой фазы [4], золь-гель-процесс [5].

В данной работе для осаждения пленок оксида гафния использовали метод магнетронного распыления керамической мишени HfO_2 в высокочастотном разряде с частотой 13.56 МГц. В качестве подложек применяли пластины кремния с напыленным слоем платины. После достижения остаточного давления $1.5 \cdot 10^{-4}$ Па в камеру напускали смесь аргона и кислорода в соотношении 10:1. При плотности мощности разряда около 2 Вт/см² и давлении рабочей смеси 0.4 Па скорость осаждения пленки составила 200 нм/ч. Радиационный нагрев подложки во время напыления обеспечивал достаточную поверхность подвижности осаждаемых частиц для кристаллизации оксида. Структуру полученных пленок исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Известно [2], что при использовании метода реактивного магнетронного осаждения для получения оксидных пленок подложка во время напыления испытывает бомбардировку отрицательными ионами кислорода. При этом интенсивность такой бомбардировки меняется в зависимости от расположения подложки относительно распыляемой мишени. Это обусловлено тем, что максимальная плотность ионов кислорода в плазме находится в области, где векторы направлений магнитного и электрического полей перпендикулярны друг другу. При этом, как было показано, данная бомбардировка приводит к модификации структуры растущей пленки, в частности, к изменению направления преимущественного роста определенных кристаллографических

плоскостей. Также может приводить к изменению структуры ближнего порядка.

Для того чтобы определить влияние кислородной бомбардировки на структуру растущей пленки оксида гафния, подложки при напылении помещали в области с различной интенсивностью бомбардировки. Полученные пленки исследовали методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния. На рентгеновских дифрактограммах (рис. 1) нет заметных отличий для пленок, полученных при расположении подложки в областях с разной

интенсивностью бомбардировки. Однако на рамановских спектрах (рис. 2) они есть.

Как видно из рис. 2а, в пленках, полученных при минимальной интенсивности кислородной бомбардировки, наблюдаются только линии, характерные для моноклинной фазы оксида гафния. На рис. 2б представлен спектр от пленок, выращенных в условиях повышенной бомбардировки. Видно, что кроме линий моноклинной фазы появились дополнительные рефлексы на 430 и 570 см^{-1} . Согласно [6] их можно отнести к тетрагональной фазе HfO_2 .

Таким образом, можно сделать вывод, что энергии отрицательных ионов кислорода, бомбардирующих растущую пленку, оказывается достаточно для перехода из равновесной моноклинной фазы в более неравновесные, одной из которых является тетрагональная. Также оказывается возможен переход и в орторомбическую фазу. Это подтверждается исследованием структур на основе этих пленок [7], где было показано наличие у них сегнетоэлектрических свойств. При этом эффект сохраняется и в пленках толщиной более 100 нм.

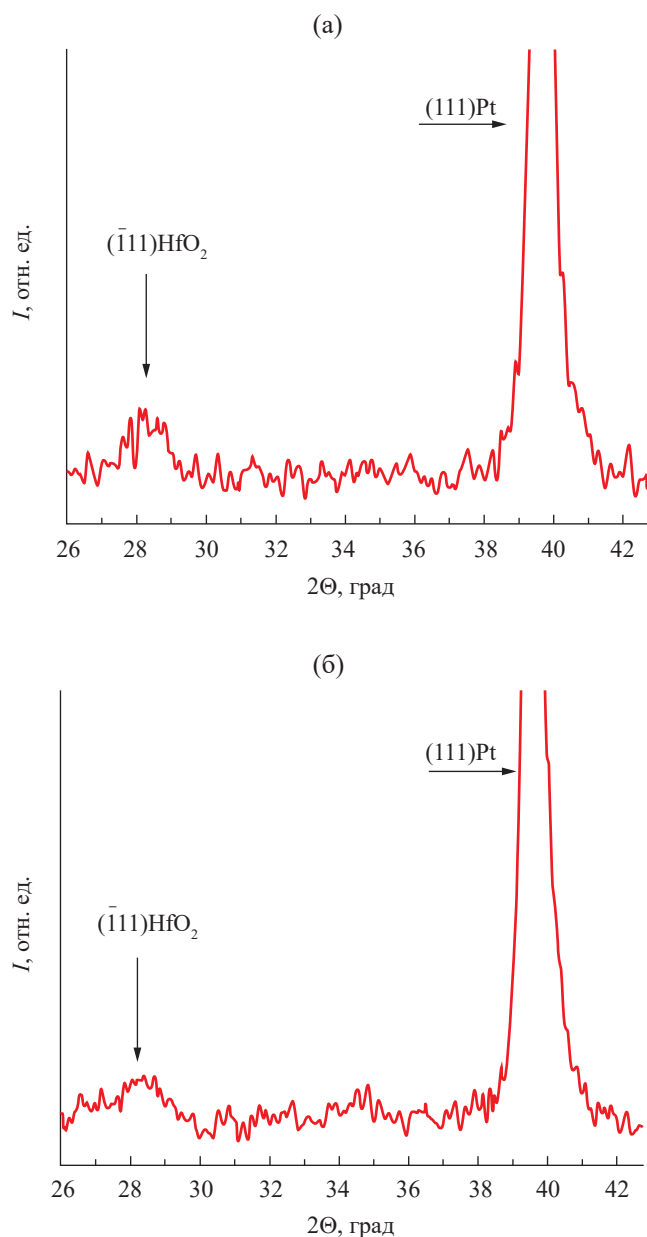


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма от пленки HfO_2 , осажденной при минимальной (а) и максимальной (б) кислородной бомбардировке.

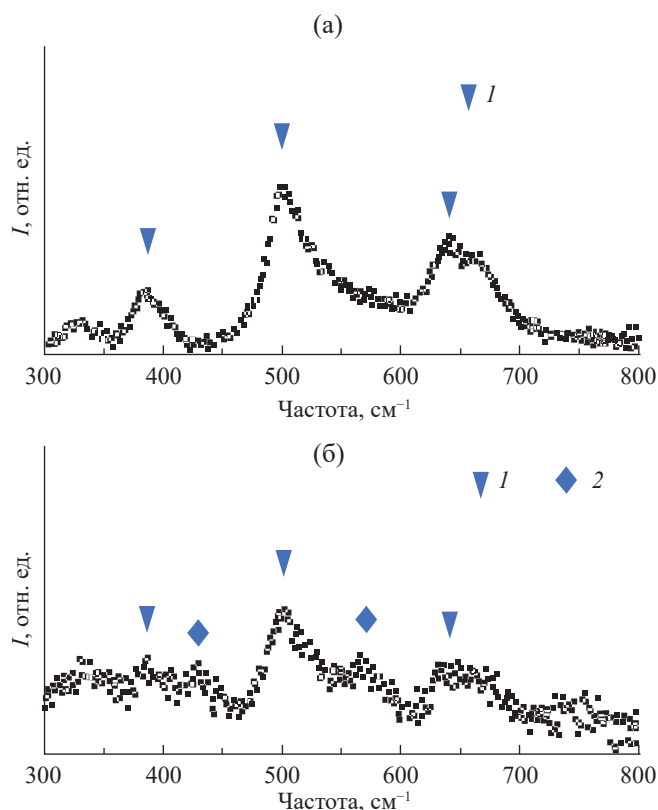


Рис. 2. Рамановский спектр от пленки HfO_2 , осажденной при минимальной (а) и максимальной (б) кислородной бомбардировке: 1 — моноклинная фаза, 2 — тетрагональная фаза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского научного фонда (проект № 23-49-10,
<https://rscf.ru/project/23-49-10014>)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Börscke T., Müller J., Bräuhäus D. et al. // Int. Electron Devices Meeting. 2011. P. 24.5.1.
2. Gröger H., Kunath C., Kurth E. et al. // Thin Solid Films. 2004. № 447. P. 509.
3. Cavalieri M., O'Connor É., Gastaldi C. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2020. V. 2. № 6. P. 1752.
4. He J. Q., Teren A., Jia C. L. et al. // J. Crystal Growth. 2004. № 262. P. 295.
5. Tongpenga S., Makbuna K., Peanporma P. et al. // Materials Today: Proceedings. 2019. V. 17. Pt. 4. P. 1555.
6. Belo G. S., Nakagomi F., Minko A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. № 261. P. 727.
7. Лузанов В. А., Алексеев С. Г., Ползикова Н. И. // РЭ. 2018. Т. 63. № 9. P. 1015.

ON THE INFLUENCE OF OXYGEN BOMBARDMENT ON THE STRUCTURE FORMATION OF HAFNIUM OXIDE FILMS

V. A. Luzanov

*Fryazino Branch Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS,
Vvedenskii Squar., 1, Fryazino, Moscow Region, 141190 Russian Federation
E-mail: valery@luzanov.ru*

Received December 14, 2023, revised December 14, 2023, accepted January, 25, 2024

Hafnium oxide films were deposited by magnetron reactive sputtering under oxygen bombardment conditions. Structural analysis showed that the presence of oxygen bombardment during film growth leads to changes in the short-range order in the crystal structure of the films obtained.

Keywords: hafnium oxide, oxygen bombardment, phase transition