

СТРУКТУРА И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК La_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2009 В. А. Кочубей, В. В. Агучин, Т. А. Гаврилова, Л. Д. Покровский

Институт физики полупроводников СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 13, 13630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 01.10.2009 г.

Аннотация. Синтезированы пленки La_2O_3 методом реактивного магнетронного распыления металлического лантана в атмосфере смеси аргона и кислорода при температуре подложки $T = 200^\circ \text{C}$. Анализ структуры методом дифракции электронов высоких энергий на отражение (ДЭВЭО) показал наличие мелких поликристаллов La_2O_3 ромбоэдрической модификации. Микроморфология пленок исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Метод РЭМ показал, что образцы пленок не имеют на своей поверхности особенностей размером более 10—30 нм.

Ключевые слова: магнетронное распыление, кристаллическая структура, микроморфология, пленка, лантан.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки трехоксида лантана, La_2O_3 , интенсивно исследуются в последнее десятилетие различными методами. Наибольший интерес исследователей вызывают уникальные электрофизические свойства этого соединения, которые делают его перспективным материалом для использования в качестве затвора с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими токами утечки. Главным недостатком пленок La_2O_3 является то, что они легко гидролизуются на воздухе с образованием оксикарбонатов лантана. Особенно быстро этот процесс протекает в условиях высокой влажности [1]. При гидролизе же трехоксида лантана во влажном воздухе электрофизические свойства пленок на ее основе деградируют, т.е. коэффициент диэлектрической проницаемости падает, а токи утечки растут [2]. Кроме того, чистый лантан, а стало быть, и мишени на его основе легко окисляются на воздухе [1]. По этим причинам основным методом нанесения трехоксида лантана на различные подложки является, «осаждение атомными слоями» (ОАС) [2—5]. По этому методу пленки La_2O_3 осаждают в специальном реакторе при температуре 250—500° С. В реактор одновременно подаются какое-либо лантан-органическое соединение (так называемый «предшественник») и окислитель (обычно озон или пары воды). В результате окисления лантан-органического соединения «предше-

ственника» образуются La_2O_3 , H_2O и газообразные оксиды углерода. Трехокись лантана осаждается на подложку, а летучие продукты реакции удаляются из реактора вместе с потоком не прореагировавших «предшественника» и окислителя. После осаждения пленок La_2O_3 вторым этапом производится отжиг образцов пленок в инертной атмосфере или в вакууме при температуре 600—1100° С. При этом из пленки удаляются вода, а также не прореагировавшие молекулы «предшественника». Кроме того, при отжиге происходит структурная перестройка пленки трехоксида лантана в сторону преобладания в ней гексагональной модификации La_2O_3 , которая имеет наибольший коэффициент диэлектрической проницаемости [2]. Более подробное описание технических особенностей метода ОАС при нанесении пленок La_2O_3 можно найти, например, в работах [2—5].

В настоящей работе пленки трехоксида лантана были получены методом реактивного магнетронного распыления в один этап. При этом анализ структуры пленок методом дифракции электронов высокой энергии (ДЭВЭО) показал, что пленки представляют собой поликристалл из мелких кристаллов La_2O_3 ромбоэдрической модификации с выраженной текстурой. Микроморфология пленок La_2O_3 исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Метод РЭМ показал, что полученные в данной работе пленки трехоксида

Таблица 1. Сопоставление справочных данных, взятых из [9], и данных, полученных по методу ДЭВЭО, о межплоскостных расстояниях и интенсивностях соответствующих линий. Приведены также справочные данные по индексам h, k, l соответствующих им плоскостей

La_2O_3 , гексагонал. $P\bar{3}m1$	d_i (Å) hkl	3,48 ₁₃ 100	3,20 ₂ 002	3,07 ₃₂ 10 $\bar{1}$	—	2,36 ₆₆ 102	2,13 ₅ 003	2,02 ₁₀₀ 110	1,82 ₅₄ 103
Образец пленки	d_i (Å)	3,48 _{о.с.}	—	—	2,65 _{о.с.}	2,34 _{о.с.}	—	2,04 _{ср.}	1,90 _{о.с.}

лантана являются гладкими, т.е. не имеют на своей поверхности особенностей, которые бы разрешались на используемом здесь растровом микроскопе. Таким образом, целью настоящей работы является проверка перспективы метода реактивного магнетронного напыления для нанесения пленок La_2O_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Пленки La_2O_3 наносились на Mo/Si подложки. Подслой молибдена на кремниевые подложки размером $\sim 15 \times 20$ мм и толщиной 0,4 мм напылялся на установке магнетронного распыления в режиме постоянного тока. При этом использовался катод из чистого молибдена (99,95 %). Разряд поддерживался в атмосфере чистого аргона, который подавался в прибор со скоростью 1,392 л/час (при нормальных условиях). При этом давление в камере распыления определяется динамическим равновесием между подачей газа в прибор и его откачкой и составляет величину $P \sim 0,1$ Па. Мощность магнетрона $W = 320$ Вт при токе разряда $I = 0,6$ А. Температура подложек во время распыления $T = 200^\circ\text{C}$. Экспозиция $t = 0,5$ часа. Толщина молибденового подслоя ~ 1200 Å. Функциональное назначение молибденового подслоя — съем статического заряда с диэлектрической пленки La_2O_3 , который затрудняет исследование ее свойств методами ДЭВЭО и РЭМ. Кроме того, молибденовый подслей исключает появление слоя лантан-кремниевых оксидов между кремниевой подложкой и пленкой La_2O_3 , который существует при нанесении пленки триоксида лантана на открытую поверхность чистого кремния [6].

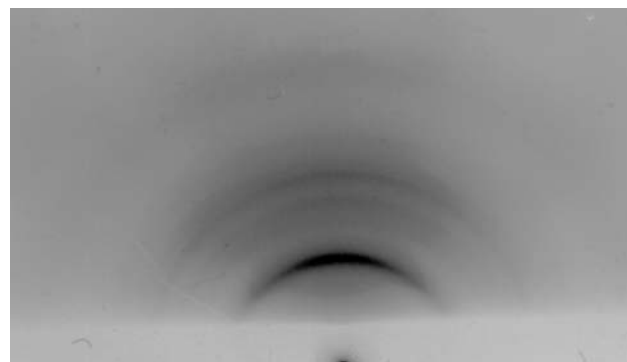
Реактивное магнетронное распыление пленок La_2O_3 на Mo/Si подложки осуществлялось на той же установке, на которой на кремниевые пластины наносился молибденовый подслей, и тоже в режиме постоянного тока. Достаточно подробное описание используемой здесь установки магнетронного распыления можно найти в более ранних работах [7, 8]. В процессе распыления использовался катод

из чистого лантана (99,9 %). При этом разряд осуществлялся в окислительной атмосфере — аргон-кислородной газовой смеси. Указанная смесь, содержащая 23,7 % кислорода, подавалась в установку со скоростью 1,091 л/час. Равновесное давление газовой смеси в разрядной камере $P \sim 0,1$ Па. Мощность и ток магнетрона во время нанесения пленок La_2O_3 , а также температура подложек такие же, как и при напылении подслоя молибдена, и приведены выше. Экспозиция $t = 1$ час, при этом толщина пленки $\text{La}_2\text{O}_3 \sim 500$ Å.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ МЕТОДОМ ДЭВЭО

Полученные пленки триоксида лантана исследовались электронографически по дифракции электронов с энергией 50 КэВ на отражение на установке EF-Z4. Идентификация производилась на основе сопоставления экспериментальных данных, полученных из электронограмм с табличными значениями межплоскостных расстояний известных кристаллических модификаций оксидов лантана. На рис. 1 приведена электронограмма пленки триоксида лантана, полученной методом реактивного магнетронного распыления. Из электронограммы видно, что пленка оксида лантана является мелкокристаллическим поликристаллом с выраженной текстурой.

В табл. 1 произведено сопоставление данных по межплоскостным расстояниям и интенсивно-

**Рис. 1.** Электронограмма образца пленки оксида лантана, полученная методом ДЭВЭО.

стям линий экспериментальной электронограммы с табличными значениями, взятыми из [9]. Приведенные табличные значения соответствуют кристаллической модификации, принадлежащей группе симметрии $P\bar{3}m1$, которая по своим кристаллографическим параметрам оказалась наиболее близкой к полученным из электронограммы параметрам исследуемой пленки. Обозначение d_1 следует понимать как межплоскостное расстояние, выраженное в ангстремах, с указанием интенсивности в виде индекса. При этом табличные интенсивности линий приведены в 100-бальной шкале. Так обозначение $3,48_{13}$ относится к дифракционному рефлексу, соответствующему межплоскостному расстоянию $3,48 \text{ \AA}$, и имеющему интенсивность 13 баллов. Индексы, относящиеся к межплоскостным расстояниям экспериментального образца пленки, обозначают только качественную характеристику интенсивности по системе: о.с. — очень сильная, о.сл. — очень слабая, ср. — средняя. Такая качественная характеристика интенсивности экспериментальных линий, в данном случае, достаточна, так как табличные данные приводятся для порошковых образцов, а анализируемая методом ДЭВЭО пленка трехоксида лантана — поликристалл с выраженной текстурой. В табл. 1 приведены также, взятые из [9], индексы h, k, l соответствующих плоскостей. Из табл. 1 мы видим, что рефлексы с $d = 3,48 \text{ \AA}$; $2,34 \text{ \AA}$; $2,04 \text{ \AA}$ и $1,9 \text{ \AA}$ с хорошей точностью совпадают со справочными данными. Однако табличные линии $3,20 \text{ \AA}$, $3,07 \text{ \AA}$ и $2,13 \text{ \AA}$ не проявляются на экспериментальной электронограмме. Это может быть следствием наличия у пленки текстуры.

Кроме того, на экспериментальной электронограмме существует очень слабая линия $2,65 \text{ \AA}$, которая отсутствует в справочных данных для любых известных оксидов лантана. Природа этой слабой линии не установлена.

Несмотря на последнее замечание, метод ДЭВЭО показал, что основной компонентой данной пленки является кристаллическая модификация, относящаяся к группе симметрии $P\bar{3}m1$ трехоксида лантана с параметрами решетки: $a = 4,039 \text{ \AA}$, $c = 6,403 \text{ \AA}$.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОМОРФОЛОГИИ ПЛЕНКИ La_2O_3 МЕТОДОМ РЭМ

Микроморфология пленок исследовалась методом РЭМ на установке LEO 1430 при энергии электронов 10 кэВ. На рис. 2 приведено изображение поверхности образца пленки La_2O_3 . Видно, что



Рис. 2. Изображение участка поверхности пленки La_2O_3 , полученное методом РЭМ

участок пленки, представленный на снимке, не имеет заметных морфологических особенностей, исключая изображение механического повреждения пленки (край небольшой царапины) в виде светлого пятна неправильной формы на левом краю снимка. Наличие этого пятна позволяет оценить пространственное разрешение прибора. Видно, что «зубчики» по краю пятна имеют размер много меньше 100 нм . Таким образом, полученное методом РЭМ изображение позволяет заключить, что данный образец характеризуется гладкой поверхностью, не имеющей морфологических особенностей размером более $10\text{—}30 \text{ нм}$, за исключением нескольких механических повреждений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование пленок трехоксида лантана, наносимых на Mo/Si подложки с помощью реактивного магнетронного распыления, методами ДЭВЭО и РЭМ показали, что полученные пленки являются гладкими однородными и представляют собой поликристаллы, состоящие из очень мелких кристаллитов La_2O_3 ромбоэдрической модификации $P\bar{3}m1$. Таким образом, данное исследование показывает перспективность метода реактивного магнетронного напыления для нанесения пленок трехоксида лантана различного функционального назначения.

В заключение авторы выражают свою благодарность Т.И. Григорьевой за подготовку подложек для нанесения образцов пленок $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Mo/Si}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартыненко Л.И., Моисеев С.Д., Киселев Ю.М. Лантан. Химическая энциклопедия. Москва, Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 1146.

2. Li X.L., Tsoutsou D., Scarel G., [et all] // J. Vac. Sci. Technol. A. 2009. V. 27. № 2. P. L1.
3. Tsoutsou D., Scarel G., Debernardi A., [et all]. // Microelectron. Eng. 2008. V. 85. P. 2411.
4. Scarel G., Debernardi A., Tsoutsou D., [et all]. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. 102901. P. 1.
5. Woong-Sun Kim, Sang-Kyun Park, Dae-Yong Moon, [et all]. // J. Korean Phys. Soc. 2008. V. 53. P. 3334.
7. Jaeyol Song, Kuniyuki Kakushima, Parhat Ahmet, [et all] // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. L376.
8. Кочубей В.А., Покровский Л.Д., Григорьева Т.И. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. Т. 2. № 3. С. 103—109.
9. Атучин В.В., Кочубей В.А., Покровский Л.Д., Хасанов Т.Х. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. Т. 3. № 1. С. 22.
10. William Frank McClune (Ed.). Powder Diffraction File. Inorg. Phases”, JCPDS — Int. Cent. Diff. Data, 1601 Parc. Line, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA; La_2O_3 , $\text{P}\bar{3}\text{m1}$, set 40—1279.

Кочубей Василий Александрович — ведущий инженер-технолог, Институт физики полупроводников СО РАН; тел.: (383) 330-8889; e-mail: kochubey@isp.nsc.ru

Kochubey Vasily A. — leading process engineer, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS; tel.: (383) 330-8889; e-mail: kochubey@isp.nsc.ru

Атучин Виктор Валерьевич — профессор, зав. лаб., Институт физики полупроводников СО РАН

Atuchin Victor V. — professor, head of laboratory, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS

Гаврилова Татьяна Александровна — научный сотрудник, Институт физики полупроводников СО РАН

Gavrilova Tatyana A. — the researcher, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS

Покровский Лев Дмитриевич — ведущий инженер-технолог, Институт физики полупроводников СО РАН

Pokrovskiy Lion D. — the leading process engineer, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS