

УДК 621.382

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК HfO<sub>2</sub> МЕТОДОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ© 2008 А.А. Расторгуев<sup>1</sup>, В.И. Белый<sup>2</sup>, Т.П. Смирнова<sup>2\*</sup>, Л.В. Яковкина<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 28 апреля 2007 г.

Разработана методика с применением водородно-дейтериевой лампы в качестве источника возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) для исследования пленок диоксида гафния. Проведено изучение ФЛ пленок HfO<sub>2</sub>. Анализ спектров ФЛ исследуемых пленок показал, что их характер соответствует спектрам ФЛ, приведенным в известных публикациях, где возбуждение ФЛ обеспечивали значительно более мощными источниками света: СИ-радиацией, либо ArF-лазером. Сопоставление полученных нами данных с литературными подтверждает вывод о слабой зависимости характера ФЛ пленок от типа исходного вещества, используемого при их синтезе. Интенсивность полос спектров ФЛ зависит от условий синтеза пленок и температуры их отжига. Анализ спектров ФЛ и спектров возбуждения позволил выявить полосу эмиссии при энергии  $E \sim 4$  эВ с узким максимумом возбуждения при  $E_{\text{макс}} \cong 4,25$  эВ, которую мы приписали к резонансному электронно-колебательному переходу  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  в возбужденном радикале OH<sup>\*</sup>. Обнаружение в спектрах ФЛ пленок HfO<sub>2</sub> воды, которая, как один из продуктов термического разложения Hf(dpm)<sub>4</sub> в процессе роста пленки, захватывается в виде примеси, позволяет по-новому поставить вопрос о влиянии этой примеси на величину токов утечки и важности контроля за ее содержанием в пленках.

**Ключевые слова:** пленки диоксида гафния, фотолюминесценция, вода, гидроксил-радикал.

## ВВЕДЕНИЕ

Диоксид гафния является лидером в качестве затворного диэлектрика с высоким значением константы диэлектрической проницаемости для замены SiO<sub>2</sub> в следующем поколении интегральных схем. Основные проблемы, препятствующие его использованию в промышленных целях, в настоящий момент сформулированы [1, 2]. Одной из главных задач является уменьшение токов утечки в структурах металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) с HfO<sub>2</sub>.

Результаты исследований свойств пленок диоксида гафния, выращенных различными методами, позволили выявить ряд структурных дефектов, которые могут приводить к значительным токам утечки.

Согласно принятой в настоящее время гипотезе, электрическая и термическая нестабильность пленок диоксида гафния в существенной мере определяется наличием в этом материале водородосодержащих компонентов [3, 4]. Исходные вещества, используемые для синтеза пленок HfO<sub>2</sub>, в своем составе содержат С, Н, О. В процессе разложения этих веществ может образовываться H<sub>2</sub>O или ее фрагменты: ионы OH<sup>-</sup>, OH<sup>+</sup> и другие, либо как в методе атомно-слоевого осаждения (ALD) вода является одним из компонентов реакционной смеси. Вода и ее фрагменты, являющиеся продуктами разложения исходных веществ, могут захватываться

\* E-mail: smirn@che.nsk.su

в пленку в процессе роста. Наличие воды и ОН-групп в пленках  $\text{HfO}_2$  подтверждается, например, данными ИК спектроскопии [ 5 ]. В работе [ 6 ], в частности, показано, что  $\text{H}_2\text{O}$ , ОН-группы сохраняются в материале пленки даже при отжиге в течение 30 мин при температуре до  $1000^\circ\text{C}$ . Роль воды и ОН-групп в свойствах широкозонных оксидов достаточно разнообразна, а ее влияние на свойства пленок диоксида гафния — открытый вопрос. Отметим важные для нас известные корреляции, что с ростом концентрации ОН-групп увеличивается радиационная стойкость [ 7 ] и меняется тип и характер проводимости [ 4, 8 ].

Фотолюминесценция является высокочувствительным и эффективным методом для исследования электронной структуры веществ и материалов. Сам факт ее существования для данного материала позволяет не только говорить о физическом явлении, но и использовать люминесценцию как метод исследования на квантовом уровне и, что особенно важно, проводить исследования реальной структуры, в том числе, собственных и примесных дефектов.

Существует небольшое количество работ по исследованию электронной структуры слоев диоксида гафния [ 9—11 ], силикатов гафния  $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  [ 12 ], выполненных с привлечением методов люминесценции. В этих работах возбуждение люминесценции обеспечивали облучением пленок синхротронным излучением (СИ) либо эксимерными лазерами (ArF). Во всех случаях установлено, что пленки  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Hf}_x\text{O}_{2-x}$ ,  $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  обладают ФЛ. Отмечается, что ФЛ является собственной и отражает наличие локализованных состояний в зоне запрещенных энергий. Полученные из экспериментов значения ширины зоны запрещенных состояний варьируются от 4,2 до 6,8 эВ в зависимости от условий получения пленок [ 9, 10, 13 ].

Если в состав пленок  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Hf}_x\text{O}_{2-x}$ ,  $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ , обладающих собственными дефектами, вводятся молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и ОН-группы, также имеющие уровни энергетических состояний, попадающие в запрещенную зону, то в процессе физического воздействия, например, поглощения квантов света, энергия которых отвечает переходу зона—зона, процессы дезактивации могут сопровождаться генерацией не только собственных электронов и дырок, но и дополнительных к ним зарядов.

При использовании в качестве источника возбуждения СИ или эксимерного лазера, учитывая их достаточно высокую мощность, не исключены процессы генерации некоторых активных форм кислорода, в частности, ионов гидроксила.

Хорошо известно, что вода и продукты ее диссоциации, включая радикалы ОН•, проявляют себя в процессах тушения, переноса заряда и энергии (ОН•\* обозначает радикал в возбужденном электронно-колебательном состоянии). Известно и то, что ОН<sup>-</sup>, ОН•\*,  $\text{H}_2\text{O}$  обладают способностью к эмиссии, причем не только в газах [ 14—16 ], но и в конденсированных средах [ 17—29 ]. Излучение радикала ОН•\* обнаруживается в рентгенолюминесценции [ 20 ], в фотолюминесценции [ 20, 21 ], в сонолюминесценции [ 22—28 ], в хемилюминесценции, биолюминесценции [ 29 ] и др. Свечение радикала ОН•\* в ряде случаев используется как индикатор физико-химических процессов (горение, катализ) и даже как альтернативный Нg-лампам источник УФ излучения [ 30 ]. Вода и ОН-группы имеют отличный от нуля дипольный момент, а сам материал — диоксид гафния, в принципе, может обладать способностью к катализу и фотокатализу. В этом случае тонкопленочный материал с физически развитой поверхностью, включая аморфную фазу, может стать источником дополнительных зарядов — электронов и дырок.

В данной работе с целью изучения электронной структуры пленок диоксида гафния основное внимание уделено реализации методической возможности ФЛ-исследования при возбуждении эмиссии водородно-дейтериевой лампой.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы диоксида гафния получали методом химического осаждения из газовой фазы. В качестве исходного вещества применяли дипивалоилметанат гафния  $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ , где  $\text{dpm} = \text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COCHCO}(\text{CH}_3)_3$ . Описание методики синтеза слоев представлено в [ 31 ]. Синтез проводили на подложках монокристаллического кремния КЭФ-7,5 ориентации (100). Поверхность

подложек перед синтезом подвергали стандартной химической обработке. Измерения толщины и показателя преломления ( $n$ ,  $d$ ) проводили методом эллипсометрии. Пленки характеризовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК и КР спектроскопии, а также РФА. Эти данные также приводятся в [31].

Измерения спектров ФЛ проводили на установке открытой архитектуры, подробно описанной в [32].

К особенностям измерений спектров люминесценции, отличающим их от приводимых в работах [9—12], следует отнести использование в качестве источника возбуждения ФЛ не синхротронное или лазерное возбуждение, а дуговую водородно-дейтериевую лампу мощностью 400 Вт со сплошным спектром излучения. Это означает, что в настоящей работе предпринята попытка измерений спектров ФЛ при возбуждении источником света, яркость которого на 5—6 порядков меньше, чем СИ и ArF-лазера.

Понятно, что при этом к элементам оптической схемы и особенно к схеме регистрации сигнала предъявляются повышенные требования. Фильтрованный свет лампы выделяли монохроматором возбуждения (МДР-23: фокусное расстояние 0,6 м, реплики дифракционных решеток 1200 штрихов/мм, обратная линейная дисперсия 1,3 нм/мм) и фокусировали на образце. Свет люминесценции анализировали однотипным вторым монохроматором. В процессе сканирования спектров возбуждения и спектров люминесценции ширина щелей была фиксирована. Для монохроматоров типа МДР-23, входящих в состав установки, опытным путем подбирали реплики дифракционных решеток с наибольшим отражением в области 6,2—4,13 эВ. Рабочий диапазон отобранных реплик как для монохроматора возбуждения, так и для монохроматора люминесценции охватывал область 6,5—2,5 эВ с максимальной концентрацией света в первом порядке дифракции при  $E \cong 4,96$  эВ. Критериями при выборе конденсоров, линз, кварцевого световода были, по возможности, наибольшее пропускание в пограничной с вакуумным ультрафиолетом области для всех элементов оптической схемы и минимальный уровень собственной люминесценции. Также был отобран и наиболее чувствительный в указанной области фотумножитель типа ФЭУ-100 с мультищелочным фотокатодом и достаточно низким уровнем шумов. Область спектральной чувствительности ФЭУ такого типа 6,5—1,46 эВ.

Кроме этого, программное обеспечение позволяло проводить измерения в режиме накопления интегрального сигнала (токовый режим измерения). Время накопления при сканировании спектра заданным шагом можно было варьировать от 0,3 до 120 с с фиксацией на каждой длине волны.

Спектральная область, на которой акцентировалось основное внимание при измерении спектров ФЛ, ограничена значениями от 6,2 до 4,13 эВ. Спектры ФЛ приведены без коррекции на чувствительность приемного тракта, спектры возбуждения люминесценции поправлены на излучение лампы с помощью люмогена-640, который по данным [33, 34] имеет постоянный квантовый выход в области 6,2—2,25 эВ. Калибровку по длинам волн осуществляли измерением положений линий Бальмера используемого источника света. Измерения спектров ФЛ проводили в стандартных условиях на воздухе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено [31], что пленки диоксида гафния, выращенные из  $\text{Hf}(\text{dpm})_4$  на подложках из монокристаллического кремния, состоят из двух фаз — аморфной и кристаллической. Методом ПЭМ было установлено, что кристаллическая фаза состоит из разориентированных нанокристаллитов моноклинной сингонии размером 3—5 нм.

Также выявлено, что на поверхности кремния с собственным оксидом в процессе роста пленки  $\text{HfO}_2$  идет образование промежуточного слоя  $\text{HfSiO}_4$ . В результате, исследуемая структура представляет собой композицию  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{HfSiO}_4/\text{HfO}_2$ . Методом РФЭС установлено, что пленки представляют диоксид гафния с некоторым отклонением от стехиометрии по кислороду: отношение  $\text{O}/\text{Hf}$  близко к 2 [31].

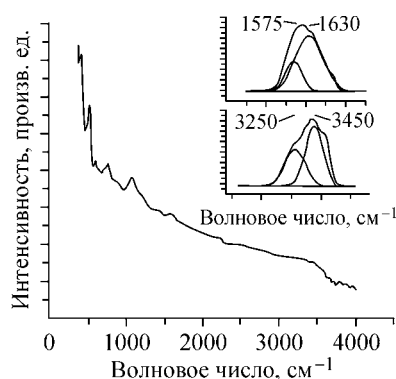


Рис. 1. ИК спектры пленок диоксида гафния

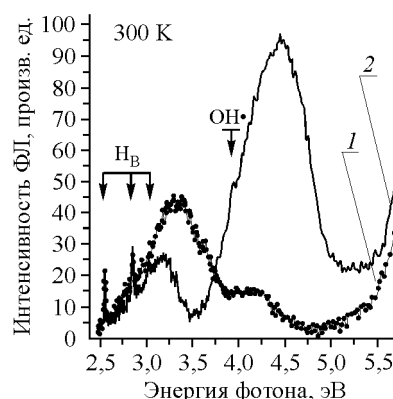


Рис. 2. Спектры люминесценции пленки  $\text{HfO}_2$  толщиной  $1030 \text{ \AA}$ , выращенной при  $973 \text{ K}$  (спектр 1) и отожженной на воздухе при  $T = 1173 \text{ K}$  (спектр 2).

Триада вертикальных стрелок показывает положение линий Бальмера (2,550, 2,856, 3,0226) эВ от источника света. Стрелкой показано положение  $E_{\text{изл}} \sim 4,0 \text{ эВ}$  гидроксила  $\text{OH}\cdot$  ( $E_{\text{возб}} = 5,8 \text{ эВ}$ )

На рис. 1 приводится ИК спектр пленки, синтезированной при  $T = 873 \text{ K}$ . На вставке приводится разложение полосы в области  $3000\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$  функцией Гаусса. Из рисунка следует, что в пленке присутствует адсорбированная вода ( $3450 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{OH}$ -группы, входящие в структуру пленки ( $3250 \text{ см}^{-1}$ ) [ 5, 6 ]. Наличие поглощения в областях  $1500\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что в пленке присутствуют органические фрагменты и  $\text{OH}$ -группы. Эти примесные фрагменты встраиваются в пленку в процессе ее роста. После отжига пленки при  $1073 \text{ K}$  на воздухе в течение 60 мин в ИК спектрах исчезают полосы, частоты которых отвечают колебаниям групп  $\text{C—H}$ ,  $\text{—OH}$  и воды, а точнее, их регистрация лимитируется возможностями метода.

При отжиге пленок происходит разложение органических фрагментов и структурное упорядочение, при этом толщина уменьшается на  $\approx 15 \%$  [ 31 ].

На рис. 2 представлены спектры люминесценции пленки  $\text{HfO}_2$  толщиной  $1030 \text{ \AA}$ , выращенной при  $973 \text{ K}$  (спектр 1) и отожженной на воздухе при  $T = 1173 \text{ K}$  (спектр 2). Спектры неотожженного и отожженного образцов получены в условиях, позволяющих сравнивать между собой их интенсивность.

В спектре неотожженного образца наблюдаются две широкие полосы с максимумами при  $4,13$  и  $3,35 \text{ эВ}$ . Интенсивность люминесценции этих полос наибольшая при облучении светом в области  $E = 5,90\text{—}5,77 \text{ эВ}$ . Узкие линии — эмиссия водорода в спектре излучения лампы (линии Бальмера,  $E_{\text{макс}} = 2,550, 2,856, 3,023 \text{ эВ}$ ). Отжиг приводит к значительной трансформации спектра — перераспределению интенсивностей, сдвигу полос по энергии и изменению их полуширины. Интегральная люминесценция возрастает преимущественно за счет появления интенсивной полосы с максимумом при  $E_{\text{макс}} \cong 4,43 \text{ эВ}$ . Такой отклик спектра на отжиг является свидетельством и важным критерием качества материала и его степени кристалличности [ 9, 10 ]. Как и неотожженные образцы, отожженные обладают наибольшей интенсивностью ФЛ при возбуждении в области  $E = 5,90\text{—}5,77 \text{ эВ}$ . То, что отжиг приводит пленки диоксида гафния к структурному упорядочиванию, согласуется с данными [ 9, 10 ] для пленок  $\text{HfO}_2$ , полученных методом ALD при различных температурах. В спектрах этих пленок также наблюдается полоса ФЛ с близким значением энергии  $E = 4,3 \text{ эВ}$ . Зависимость интенсивности этой полосы ФЛ от температуры синтеза проявляет аналогичный характер: наблюдается перераспределение интенсивностей полос с ростом температуры синтеза от  $400$  до  $1200 \text{ K}$ . Полоса, центрированная при  $E_{\text{макс}} \cong 4,43 \text{ эВ}$ , характерна именно для кристаллической фазы, для кристаллитов  $\text{HfO}_2$  моноклинной сингонии, а не аморфной. Сопоставление характера изменения интенсивности полосы при  $E_{\text{макс}} \cong 4,43 \text{ эВ}$  со структурными данными позволили авторам связать рост интенсивности полосы при  $E_{\text{макс}} \cong 4,43 \text{ эВ}$  с упорядочением структуры, а именно с ростом кристаллитов моно-

клинной модификации. Природа этой полосы приписывается авторами [ 9, 10 ] проявлению автолокализованного экситона.

Изменения, наблюдаемые в спектрах люминесценции, сопровождающие отжиг, возможно, являются результатом изменений зарядового состояния дефектов при отклонении состава от стехиометрического.

Спектры возбуждения (СВ) для полосы  $E \cong 3,35$  эВ представлены на рис. 3. Из СВ видно, что они различаются в точках перегиба для отожженного и неотожженного образцов. Сдвиг в сторону больших энергий после отжига (кривая 2) оказывается необычно малым. Существенная энергетическая разница между возбуждением и эмиссией отвечает большому стоксову сдвигу. Различия между СВ незначительные и проявляются, в основном, в интенсивности слабовыраженных полос, наблюдаемых на участках  $E = 6,0—5,5$  эВ,  $E = 5,25—4,75$  эВ и при энергиях  $E = 4,75—4,0$  эВ. Анализируя работы по процессам распада электронных возбуждений в ионных кристаллах [ 35, 36 ], как и в широкозонных оксидах, приходим к выводу, что низкая информативность СВ в общем, достаточно типичная ситуация [ 35, 37 ]. Случаи автолокализации экситонов оказываются характерными для оксидных соединений с низкой локальной симметрией кислородных узлов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и др.). При этом, как правило, экситонная структура на краю фундаментального поглощения выражена крайне слабо или отсутствует совсем. Напротив, в высокосимметричных оксидных матрицах ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ) с развитой структурой анионных экситонов в оптических спектрах автолокализация экситонов не реализуется. Именно в этом авторы работы [ 37 ] видят причину крайне низкой информативности СВ в области фундаментального поглощения для оксидных систем. Сравнение СВ (см. рис. 3) со спектрами поглощения аморфных пленок  $\text{Hf}_x\text{O}_{2-x}$  с известным содержанием кислорода, приводимыми в работе [ 12 ], обнаруживает их качественное сходство. В той же работе авторы приводят спектры возбуждения ФЛ для пленок оксида и силикатов гафния с изменяющейся стехиометрией и делают вывод о существовании в данных материалах различных электронных подсистем, что и проявляется в энергетическом сдвиге и соотношении интенсивностей полос с изменением стехиометрии. У нас, наоборот, наблюдается практически совпадение СВ и значительные различия в спектрах ФЛ отожженного и неотожженного  $\text{HfO}_2$ . Данный факт, скорее всего, указывает на эффективный перенос энергии между различными электронными подсистемами. Действительно, если допустить, что пленкам диоксида гафния свойственна высокая концентрация вакансий, сравнимая с концентрацией анионных узлов решетки, то нельзя исключить, что под зоной проводимости образуется "зона вакансий". Можно предположить, что электронные переходы из валентной зоны на уровень кислородных вакансий имеют интенсивность, сравнимую с интенсивностью межзонных переходов, и в этом случае коротковолновый край поглощения (спектра возбуждения) следует приписать переходам на уровни вакансий, а не в зону проводимости. Тогда наблюдаемое положение края поглощения соответствует не ширине запрещенной зоны, а положению уровней вакансий кислорода относительно валентной зоны  $\text{HfO}_{2-\delta}$ . Такой подход согласуется с результатами [ 11, 12 ]. В этих работах было показано, что силикаты гафния обладают люминесценцией, сходной с люминесценцией диоксида гафния. Как и в исследованиях электронной структуры  $\text{HfO}_2$  [ 9—11 ], в [ 12 ] авторы приходят к выводу, что и в случае  $\text{Hf}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_y$  люминесценция может являться следствием рекомбинации на различных локализованных состояниях.

Принимая во внимание наличие слоя силиката гафния между пленкой оксида гафния и кремниевой подложкой в исследуемых нами образцах [ 31 ] и данных о близости спектров ФЛ пленок диоксида и силикатов гафния [ 9, 12 ], спектры ФЛ, приведенные на рис. 2, могут, в принципе, представлять собой суперпозицию ФЛ диоксида гафния различной степени разупорядочения и силиката гафния. Степень проявления силиката гафния в спектре ФЛ при толщине его слоя  $\sim 2$  нм незначительна, и ею можно пренебречь.

Заметим, что при сравнении спектров люминесценции пленок диоксида гафния, приводимых в различных публикациях, нельзя ожидать совпадения их максимумов, так как химический, фазовый, дефектный состав и структура, размеры кристаллитов, а следовательно, и их ширина запрещенной зоны в существенной степени зависят от условий синтеза [ 9—12, 38, 39 ].

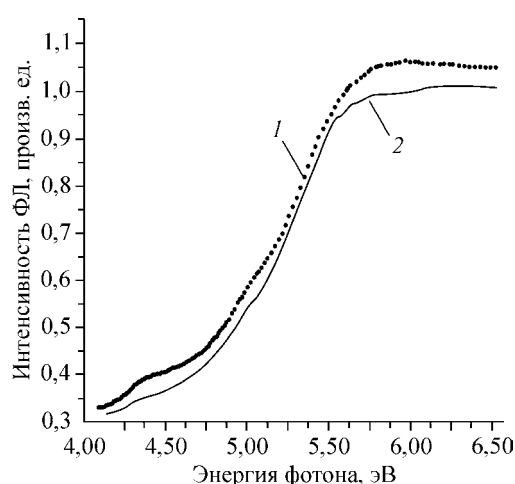


Рис. 3. Спектры возбуждения пленки  $\text{HfO}_2$  для полосы с  $E_{\text{макс}} \cong 3,35$  эВ: 1 — до отжига, 2 — после отжига

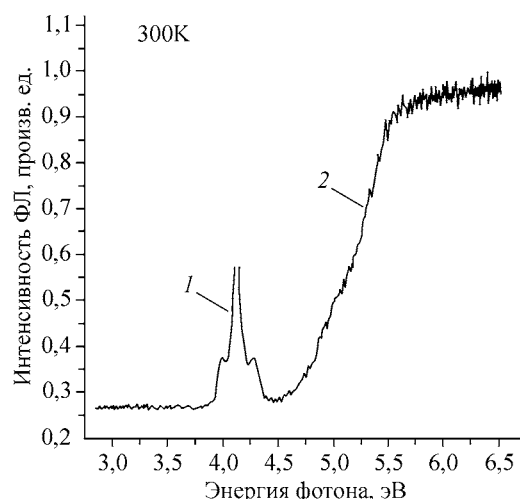


Рис. 4. Спектр люминесценции (1) гидроксила  $\text{OH}\cdot$ , переход  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  при возбуждении в полосу  $E \cong 4,25$  эВ. Кривая 2 — спектр возбуждения полосы  $E \cong 4,0$  эВ

Действительно, в работе [40], например, для пленок диоксида гафния показано, что в зависимости от режимов синтеза и отжига положение уровня Ферми по отношению к вершине валентной зоны (ВЗ) и дну зоны проводимости (ЗП) ведет себя неодинаково. Величина энергетического зазора между уровнем Ферми и дном ЗП меняется меньше, чем между ним и ВЗ.

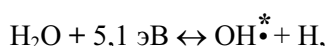
Результаты наших измерений ФЛ позволяют отметить, что при отсутствии полного совпадения с известными данными они обнаруживают качественное сходство в спектроскопическом поведении пленок диоксида гафния, получаемых различными методами и из различных исходных веществ. В свою очередь, полученные данные находят качественное согласие и с результатами расчетов зон и локальных состояний в диоксиде гафния, которые проводились в ряде работ [41—45].

Наличие в пленках  $\text{HfO}_2$ , кроме структурных дефектов, еще и примесных, таких, например, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ -групп, обладающих собственным поглощением, расширяет набор физических свойств материала. Влияние воды и  $\text{OH}$ -групп на свойства широкозонных оксидов, по крайней мере, тех, для которых такие исследования проводились, достаточно разнообразно. Кстати, в работе [10] сообщается, что пленки  $\text{HfO}_2$ , выращенные методом ALD с использованием  $\text{H}_2\text{O}$  как одного из компонентов реакционной смеси, обладают высокой радиационной стойкостью, АЛЭ-эмиссией и могут быть использованы в качестве сцинтилляторов. Авторами работ [9, 10] было замечено, что полоса, относимая к АЛЭ, даже при охлаждении образца до 10 К проявляет асимметрию со стороны низкоэнергетического крыла. В нашем случае, как можно видеть из рис. 2, на длинноволновом крыле широкой асимметричной полосы ( $E = 4,4$  эВ) отожженного образца наблюдается слабое плечо в интервале энергий  $E = 4,05$ — $3,97$  эВ. Нам удалось подобрать режим измерений ФЛ, позволяющий более определенно выделить в этом месте полосу при  $E_{\text{макс}} \cong 4,0$  эВ с полушириной  $\Delta E = 0,08$  эВ. Спектры ФЛ и СВ полосы с  $E_{\text{макс}} \cong 4,3$  эВ приводятся на рис. 4.

Представляет интерес сопоставление СВ, показанных на рис. 3 и 4. Сравнивая между собой эти спектры, можно отметить их высокую схожесть. Также проявляется и основное различие спектров: наличие четко выраженной узкой полосы при  $E_{\text{макс}} \cong 4,25$  эВ на спектре рис. 4. Наличие полосы  $E_{\text{макс}} \cong 4,0$  эВ с характерным только для нее возбуждением в виде узкого пика с  $E_{\text{макс}} \cong 4,25$  эВ позволяет говорить о ее примесной природе. Мы полагаем, что эта полоса связана с  $\text{OH}$ -группами. Действительно, ИК спектры исследуемых образцов (см. рис. 1) показывают присутствие в области  $3000$ — $3600$   $\text{cm}^{-1}$  частот колебаний поглощения, относимого к гидро-

кисильным группам, и несмотря на то, что на уровне чувствительности метода ИК спектроскопии после отжига пленок эта полоса не обнаруживается, нельзя быть уверенным, что в результате отжига гидроксильные группы удаляются полностью.

Кроме того, нельзя обойти вниманием факт, что ФЛ полосы с  $E_{\text{макс}} \cong 4,0$  эВ заметно проявляется при возбуждении в области энергий, центрированных при значении  $E_{\text{макс}} \cong 5,1$  эВ. Последнее замечание, с нашей точки зрения, важно для анализа механизмов передачи энергии между различными электронными подсистемами. Существование в СВ такой широкой области ( $E_{\text{макс}} \cong 5,1$  эВ), расположенной вблизи дна проводимости, является не только аргументом в пользу предположения о существовании дополнительной подзоны — "зоны вакансий". Эта область энергий с  $E_{\text{макс}} \cong 5,1$  эВ, как известно [46], совпадает с энергией разрыва связи Н—ОН молекулы воды. При наличии в пленках НfO<sub>2</sub> молекул Н<sub>2</sub>O в виде примесей поглощение кванта света с энергией  $E_{\text{макс}} \cong 5,1$  эВ может сопровождаться реакцией диссоциации воды, протекающей по схеме



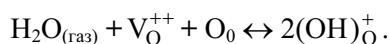
где  $\text{OH}^{\bullet*}$  — радикал в электронно-возбужденном состоянии.

Из сравнения спектров СВ, показанных на рис. 3 и 4, видно, что выраженность этого участка спектра лучше всего проявляется на двух кривых. Ими являются спектр СВ для неотожженного НfO<sub>2</sub> и спектр СВ для полосы ФЛ при  $E_{\text{макс}} \cong 4,0$  эВ в отожженном образце. Это свидетельствует о том, что центр люминесценции, ответственный за полосу  $E_{\text{макс}} \cong 4,0$  эВ, с наибольшей вероятностью связан с аморфной фазой диоксида гафния, и именно в этой фазе концентрация соответствующей примеси должна быть наибольшей. В образцах, подвергнутых отжигу, местами возможной локализации этой примеси могут быть как аморфная область, разделяющая кристаллиты между собой, так и физическая поверхность кристаллитов.

Дополнительные аргументы, связывающие появление полосы  $E \cong 4,0$  эВ в спектрах ФЛ, и полосы с  $E_{\text{макс}} \cong 4,25$  эВ в СВ пленок с гидроксильными группами, можно привести из рассмотрения следующей информации. Известно [14—16, 46], что для группы ОН возбужденный терм  $A^2\Sigma^+$  (газовая фаза) соответствует значению энергии  $E = 4,3$  эВ. Основному состоянию ОН отвечает терм  $X^2\Pi_i$ . Электронно-колебательный переход  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  разрешен правилами отбора и является резонансным. Нам не удалось найти работ по спектроскопии твердого тела, в которых исследователи наблюдали бы УФ-иницированное проявление эмиссии  $\text{OH}^{\bullet*}$  (исключая лед). Однако в качестве косвенных свидетельств проявления гидроксила в спектрах ФЛ широкозонных оксидов можно привести данные работ [47, 48]. В работе [47], исследуя ФЛ в высокочистом кварцевом стекле и при возбуждении квантами при 7,9 эВ, наблюдали полосу с  $E = 4,25$  эВ, относимую к автолокализованным экситонам (АЛЭ). В асимметричном спектре этой полосы наблюдалось слабое плечо в области  $E = 4,0$  эВ (не интерпретировано авторами). В работе [48] методом катодолуминесценции (КЛ) исследовали систему SiO<sub>2</sub>—Si с известным содержанием в образцах ОН-групп: кварц типа КУ,  $C_{\text{ОН}} = (2400—3000)$  ppm и кварц типа КИ,  $C_{\text{ОН}} = (1—2)$  ppm. В этой работе, как и в работе [47], также без отнесения наблюдалась полоса КЛ при значении энергии  $E = 4,25$  эВ для состава с большим содержанием групп ОН.

Для диоксида гафния можно высказать гипотезу о существовании взаимосвязи между проявлением АЛЭ с наличием заряженных кислородных вакансий и гидроксильных групп.

В процессе роста пленки НfO<sub>2</sub> внедрение молекул воды может следовать схеме



В этой схеме заряды указаны относительно зарядового состояния соответствующих узлов решетки.  $\text{V}_\text{O}^{++}$  — кислородная вакансия, придающая эффективный заряд 2+ освободившемуся узлу в анионной подрешетке. Группа  $(\text{OH})_\text{O}^+$  — гидроксил  $\text{OH}^-$  в позиции кислорода, имеющий реальный единичный отрицательный заряд, и потому однократно положительно заряжена относительно занимаемого ею узла, ранее занятого двукратно отрицательно заряженным анионом

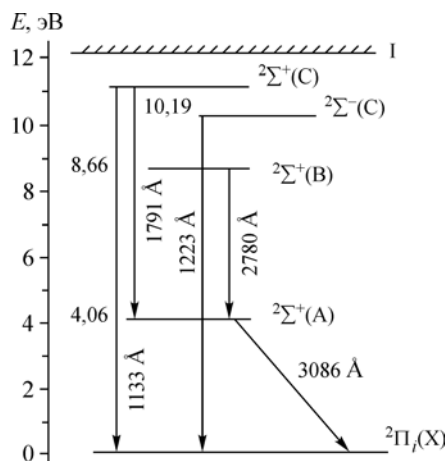
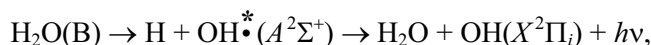


Рис. 5. Упрощенная схема термов группы ОН с указанием основных процессов дезактивации уровней (показаны только электронные состояния)

кислорода. Анионы  $\text{OH}^-$  имеют в кислородных позициях относительно слабо связанный протон, что может создавать предпосылки к прыжковой проводимости по сетке кислородных ионов. Это находится в согласии с результатами работ [4, 8]. В работах исследовали пленки  $\text{HfO}_2$  на Si, выращенные методом ALD, с использованием воды в качестве одного из компонентов реакционной смеси.

Узкий пик излучения при  $E_{\text{макс}} \cong 4,0$  эВ, идентифицируемый как электронно-колебательный переход  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  в радикале  $\text{OH}^*$ , обнаруживался в газах [14–16].

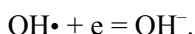
В конденсированных системах этот переход сдвинут в сторону меньших энергий. Последовательное хронологическое изложение работ, посвященных природе перехода как результата радиолиза воды, можно найти в монографии [20]. В исследованиях по сонолюминесценции водных растворов наличие перехода подтверждено многими исследователями [22–28]. Авторы этих работ считают, что узколинейчатое излучение с максимумом при  $E = (4,6 - 4,4)$  эВ есть дезактивация возбужденных молекул  $\text{H}_2\text{O}^*$  (\* означает возбужденное состояние). Излучение электронно-возбужденного гидроксил-радикала  $\text{OH}^*$  идет по схеме



где  $h\nu = 4,4, 4,0, 3,9, 3,6$  эВ. В работе [22] не исключают возможность отнесения узких полос и к образованию эксимеров типа  $\text{H}_2\text{O}^* \cdot \text{M}$  (M — атом газа или молекула воды), а сопутствующая широкая полоса в области 3,25—2,0 эВ может отвечать дезактивации колебательно возбужденной молекулы  $\text{H}_2\text{O}^*$ .

На рис. 5 показана упрощенная схема [30, 46] термов группы ОН с указанием основных процессов дезактивации уровней (показаны только электронные состояния). Нижнее резонансное состояние  $2\Sigma^+(A)$  молекулы ОН с энергией возбуждения 4,06 эВ дает полосу излучения  $E_{\text{макс}} \cong 4,0$  эВ.

Таким образом, мы приходим к выводу, что именно гидроксил-радикал  $\text{OH}^*$  является наиболее вероятным источником эмиссии узкой полосы при  $E = 4,0$  эВ. Из сказанного выше следует, что при наличии в пленках диоксида гафния молекул воды или групп ОН в качестве примесей возбуждение  $\text{HfO}_2$  квантами света с энергией  $E \sim 4,25$  эВ достаточно для рождения гидроксил-радикала  $\text{OH}^*$ . Поглощение света примесными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  при облучении квантами, энергия которых близка к переходу зона—зона, также может не только переводить ее в возбужденное состояние  $\text{H}_2\text{O}^*$  с последующей релаксацией и излучением, но и может приводить к диссоциации с появлением фрагментов  $\text{O}^*$ ,  $\text{H}^*$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^+$ . Возбуждение группы ОН приводит к образованию гидроксил-радикала в возбужденном состоянии с последующей релаксацией в основное состояние с сопутствующим излучением. Независимо от реакции, инициирующей появление гидроксил-радикала  $\text{OH}^*$ , он быстро восстанавливается до гидроксила  $\text{OH}^-$  по реакции



Простейшие пути, по которым возможна нейтрализация гидроксил-ионов, это взаимодействие с заряженными вакансиями и поглощение электронов и дырок соответственно зарядовым состояниям.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика с применением водородно-дейтериевой лампы в качестве источника возбуждения ФЛ для исследования пленок диоксида гафния.

Проведено изучение ФЛ пленок HfO<sub>2</sub>, синтезированных на кремнии методом химического осаждения из газовой фазы при использовании в качестве прекурсора дипивалоилметаната гафния Hf(dpm)<sub>4</sub>, где dpm = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCHCO(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Анализ спектров ФЛ исследуемых пленок показал, что их характер соответствует спектрам ФЛ, приведенным в известных публикациях, где возбуждение ФЛ обеспечивали значительно более мощными источниками света: СИ- либо ArF-лазером, и исследовали пленки, полученные методами CVD и ALD из других исходных веществ. Сопоставление данных подтверждает вывод о слабой зависимости характера ФЛ пленок от типа исходного вещества, используемого при их синтезе, но интенсивность полос спектров ФЛ зависит от температуры синтеза и отжига.

Анализ спектров ФЛ и СВ позволил выявить полосу эмиссии при энергии  $E \sim 4$  эВ с узким максимумом возбуждения со значением  $E_{\text{макс}} \cong 4,25$  эВ, которую мы приписали к электронно-колебательному переходу  $A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_i$  в возбужденном радикале OH•. Обнаружение в спектрах ФЛ пленок HfO<sub>2</sub> воды, которая, как один из продуктов термического разложения Hf(dpm)<sub>4</sub>, в процессе роста пленки захватывается в виде примеси, позволяет по-новому поставить вопрос о влиянии этой примеси на величину токов утечки и важности контроля ее содержания в пленках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32393а) и гранта Президента РФ по поддержке научных школ (РФ № 4419.2006.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *International Technology Roadmap for Semiconductors, International SAematech*, [http://public.net/\(2004\)](http://public.net/(2004)).
2. *Zhu W.J., Ma T. P., Zafar S., Tamagawa T.* // *IEEE Electron Device Lett.* – 2002. – **23**. – P. 597.
3. *Kukli K., Pilvi P., Ritala et al.* // *Thin Solid Films.* – 2005. – **491**. – P. 328.
4. *Final Report*. [http://www.nmrc.ie/hike/hike\\_final](http://www.nmrc.ie/hike/hike_final).
5. *Frank M.M., Sayan S., Dörmann S. et al.* // *Mater. Sci. Eng.* – 2004. – **B109**. – P. 6 – 10.
6. *Neumaer D.A., Cartier E.* // *J. Appl. Phys.* – 2001. – **90**, N 4. – P. 1801 – 1808.
7. *Вильщук В.А., Алексеев П.Д., Стенькин Ю.А.* // *Вестник Омского ун-та.* – 1998. – Вып. 1. – С. 29 – 31.
8. *Houssa M., Poutois G., Heyns M.M., Sttesmans A.* // *J. Cond. Matter.* – 2005. – **17**. – P. S2075 – S2088.
9. *Aarik J., Mänder H., Kirm M.* // *Thin Solid Films.* – 2004. – **466**. – P. 41 – 51.
10. *Kirm M., Aarik J., Jürgens M., Sildon I.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2005. – **537**. – P. 251 – 255.
11. *Ito T., Maeda M., Nakamura K. et al.* // *J. Appl. Phys.* – 2005. – **97**. – P. 054104.
12. *Ito T., Kato H., Ohiki Yo.* // *Ibid.* – 2006. – **99**. – P. 094106.
13. *Борило Л.П.* Синтез и физико-химические закономерности формирования золь—гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III—V групп: Автореф. дис. ... д.х.н. – Томск, 2003.
14. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. – М.: Мир, 1968.
15. *Красовский В.И.* // *Успехи физич. наук.* – 1954. – **LIV**, вып. 3.
16. *Герцберг Г.* Спектры и строение простых свободных радикалов. – М.: Мир, 1974.
17. *Taub I.A., Eiben K.* // *J. Chem. Phys.* – 1968. – **49**, N 6. – P. 2499 – 2508
18. *Quickenden T.I., Trotman S.M., Sangster D.F.* // *Ibid.* – 1982. – **77**, N 7. – P. 3790 – 3802.
19. *Toegal R., Hilgenfeldt S., Loohe D.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – **88**, N 3. – P. 034301 – 034304.
20. *Безаков В.П., Шарипов Г.Л.* Радиолюминесценция водных растворов. – М.: Наука, 1986.
21. *Беловолова Л.В., Глушкова М.В., Виноградов Г.И.* // *Электронный журнал "Исследовано в России"*. (<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/268.pdf>)
22. *Маргулис М.А.* // *Успехи физич. наук.* – 2000. – **170**, № 3. – С. 263 – 287.
23. *Didenko Y.T., Gordeychuk T.V.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **84**. – P. 5640 – 5643.
24. *Didenko Y.T., Gordeychuk T.V., Korretz V.L.* // *J. Sound Vibr.* – 1991. – **147**. – P. 409 – 416.
25. *Didenko Y.T., Pugah S.P.* // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**. – P. 9742 – 9749.
26. *Barber B.P., Hiller R.A., Löjstedt R. et al.* // *Phys. Rep.* – 1997. – **281**. – P. 65.

27. Гордейчук Т.В. // Электронный журнал "Исследовано в России". (<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/131.pdf>)
28. Baghdassarian O., Chu Haw-Ching, Tabbert B. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2001. – **86**. – P. 4934.
29. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М.: Высш. шк., 1989.
30. Вуль А.Я., Кидалов С.В., Миленин В.М. и др. // Письма в ЖТФ. – 1999. – **25**, № 1. – С. 10 – 16.
31. Yakovkina L.V., Kichai V.N., Smirnova T.P. et al. // Inorg. Mater. – **41**, N 12. – P. 1300.
32. Sorokin A.M., Kaichev V.V., Timoschin A.I. et al. // Instr. Experim. Techn. – 2001. – **22**, N 3. – P. 375 – 380.
33. Люминесценция и анизотропия кристаллов сульфида цинка. – Труды ФИАН; Т. 164. – М.: Наука, 1985.
34. Моргенштерн З.Л., Неуструев В.Б., Эпштейн М.И. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1965. – **3**. – С. 49 – 55.
35. Клиггер М.И., Луцик Ч.Б., Машивец Т.В. // Успехи физ. наук. – 1985. – **147**, Вып. 3. – С. 524 – 558.
36. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989.
37. Пустоваров В.А., Иванов В.Ю., Курм М. и др. // Физика твердого тела. – 2001. – **43**, вып. 7. – С. 1189 – 1195.
38. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. (Синергетика: от прошлого к будущему).
39. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. – 2003. – **72**. – С. 731 – 763.
40. Zheng Y.B., Wang S.J., Huan C.H.A. // Thin Solid Films. – 2006. – **504**. – P. 197 – 200.
41. Ito T., Maeda M., Nakamura K. et al. // J. Appl. Phys. – 2005. – **97**. – P. 054104.
42. Kang Y., Lenahan P.M., Conley J.F. Jr. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – **83**. – P. 3407.
43. Foster A.S., Sulimov V.B., Gejo F.L. et al. // Phys. Rev. – 2001. – **B64**. – P. 224108.
44. Foster A.S., Gejo F.L., Shluger A.I., Nieminen R.M. // Ibid. – 2002. – **B65**. – P. 174117.
45. Perevalov T.V., Shaposhnikov A.V., Nasyrov K.A. et al. Defects in High-k Dielectrics. – Springer, 2005. – P. 423 – 434.
46. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980.
47. Nishikawa H., Shiroyama T., Nakamura R. et al. // Phys. Rev. (B). – 1992. – **45**, N 2. – P. 586 – 591.
48. Бакалейников Л.А., Заморянская М.В., Колесникова Е.В. и др. // Физика твердого тела. – 2004. – **46**, № 6. – С. 989 – 994.