

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

С. Б. Эренбург^{a,b*}, С. В. Трубина^{a,**}, К. О. Квашина^{c,d}, В. Н. Кручинин^e,
В. В. Гриценко^{e,f,g}, А. Г. Черникова^h, А. М. Маркеев^h

^a Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^b Институт ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^c ESRF, 38043, Grenoble, France

^d HZDR, Institute of Resource Ecology, 01314, Dresden, Germany

^e Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
630090, Новосибирск, Россия

^f Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия

^g Новосибирский государственный технический университет
630073, Новосибирск, Россия

^h Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 14 февраля 2018 г.

Методами рентгеновской спектроскопии и эллипсометрии исследована микроструктура аморфных и поликристаллических сегнетоэлектрических пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Из анализа рентгеновских спектров поглощения установлено, что аморфная пленка представляет собой «не полностью перемешанный» твердый раствор металлических оксидов HfO_2 и ZrO_2 . Установлено также, что после быстрого термического отжига образцы смешанных оксидов $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ имеют более упорядоченную поликристаллическую структуру. При этом в пленках образуются отдельные островки фаз монооксидов Hf и Zr, соприкасающиеся на границах раздела и имеющие размеры порядка нескольких нанометров со структурой, аналогичной моноклинной структуре HfO_2 и ZrO_2 . На основе результатов, полученных методом эллипсометрии, для образцов $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ также обнаружено присутствие фаз HfO_2 и ZrO_2 .

DOI: 10.7868/S0044451018060135

1. ВВЕДЕНИЕ

В 2011 г. для оксида гафния, который на протяжении более чем ста лет считался параэлектрическим материалом, был впервые обнаружен сегнетоэлектрический эффект [1, 2]. Эффект наблюдался в тонких пленках толщиной порядка 10 нм при условии их легирования различными элементами, в том

числе Si, Al, Y, Gd, La и т. д., и последующего высокотемпературного отжига (при температуре порядка 1000 °C). Особый интерес представляет тот факт, что сегнетоэлектрический эффект также был обнаружен в поликристаллических тонких пленках твердого раствора $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ в отсутствие высокотемпературного отжига [3–7]. Появление сегнетоэлектричества в перечисленных материалах связывают с возможностью стабилизации в них неравновесной орторомбической фазы $Pbc2_1$ [3]. Важно отметить, что материалы на основе оксида гафния имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными сегнетоэлектриками в части совместимости с традицион-

* E-mail: simon@niic.nsc.ru

** E-mail: svt@niic.nsc.ru

но применяемыми процессами современной микроэлектроники и уже продемонстрировали свои возможности в обеспечении очень высокой плотности элементов. С учетом таких известных достоинств сегнетоэлектрической памяти (ferroelectric random access memory, FeRAM), как энергонезависимость, быстродействие, достаточно большое число циклов переключений (более 10^{10}), открытие сегнетоэлектричества в данных материалах придает новый импульс концепции универсальной памяти, что, возможно, приведет к существенному прорыву в разработках кремниевых приборов [8].

В кубической и тетрагональной фазах HfO_2 и ZrO_2 (No. 225, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, и No. 137, пространственная группа $P4_2/nmc$) [9] атомы гафния и циркония координированы восемью атомами кислорода, т.е. состоят из структурных единиц HfO_8 и ZrO_8 . Атомы кислорода координированы четырьмя атомами гафния и циркония. В моноклинной и орторомбической фазах HfO_2 и ZrO_2 (No. 14, пространственная группа $P2_1/c$, и No. 61, пространственная группа $Pbca$) [9] атомы гафния и циркония координированы семью атомами кислорода, состоят из структурных единиц HfO_7 и ZrO_7 [10]. Половина атомов кислорода в этих фазах координирована четырьмя атомами Hf и Zr, вторая половина атомов кислорода — тремя атомами Hf и Zr.

Строение (двойного или бинарного) соединения $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ в общем случае может описываться моделью случайной смеси (random mixture, RM) либо случайной связи (random bonding, RB) [11, 12]. В RM-модели орторомбический $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ представляет собой смесь двух фаз, HfO_2 и ZrO_2 , состоящих из структурных единиц HfO_7 и ZrO_7 . В RB-модели $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ состоит из структурных единиц $\text{HfO}_v\text{Zr}_{7-v}$, $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, в которых атомы циркония статистически замещают атомы кислорода в структурной единице HfO_7 . Целью настоящей работы является изучение строения аморфного и поликристаллического ферроэлектрического $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ методами EXAFS-спектроскопии (extended X-ray absorption fine structure) и эллипсомерии с привлечением теории эффективной среды и попытка сделать выбор между моделями строения RM и RB.

2. СИНТЕЗ СТРУКТУР

Синтезированные и исследованные образцы представляли собой структуры полупроводник-диэлектрик $\text{Si}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

толщиной 10 нм выращивались методом атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD) при температуре 240°C с использованием прекурсоров $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$ (ТЕМАН), $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$ (ТЕМАЗ) и окислителя H_2O . Прекурсоры ТЕМАН и ТЕМАЗ предварительно были смешаны в единую смесь. Пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ осаждались на кремний n -типа с ориентацией (100). Толщина и стехиометрия осаждаемых пленок $\text{H}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{O}_2$ контролировались методами лазерной эллипсомерии и спектроскопии резерфордского обратного рассеяния. Часть образцов была отожжена в атмосфере N_2 при 400°C в течение 30 с (быстрый термический отжиг, rapid thermal annealing, RTA). Рентгенодифрактометрическое исследование (X-ray diffraction, XRD) осажденных пленок без отжига и после RTA проводилось на порошковом дифрактометре $\text{ARL}^{\text{TM}} \text{X'TRA}$ (Thermo ScientificTM, CuK_α -излучение, схема Брэгга–Брентано). Непосредственно после синтеза пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ аморфны, после RTA становятся поликристаллическими.

XRD-анализ пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, выращенной по аналогичной методике и прошедшей RTA, показал наличие ряда интенсивных рефлексов, свидетельствующих о формировании поликристаллической структуры, включающей моноклинную, тетрагональную и орторомбическую фазы ($Pbc2_1$) [13]. При этом отметим, что орторомбическая фаза ответственна за появление сегнетоэлектричества в $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ [3].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

3.1. Методика измерений XAFS-спектров

Измерения спектров поглощения (XAFS-спектры — X-ray absorption fine structure) аморфных и поликристаллических пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ проведены на станции BM20, ESRF, Гренобль, Франция. Пластины с сегнетоэлектрическими пленками приклеивались на столик и помещались под пучок монохроматического синхротронного излучения под углом около 1° . Спектры измерены

1) в области края поглощения ZrK в диапазоне энергий 17753–18748 эВ, что соответствует интервалу по волновому числу k до 14 \AA^{-1} (энергия рентгеновского края поглощения ZrK составляет 17998 эВ);

2) в области края поглощения HfL_1 в диапазоне энергий 11026–12021 эВ, что соответствует интервалу

лу по k до 14 \AA^{-1} (энергия рентгеновского края поглощения линии HfL_1 равна 11271 эВ).

Спектры измерялись в режиме флуоресценции с использованием 12-канального Ge-детектора. В качестве кристалла-монокроматора использовался $\text{Si}(111)$. Для фокусировки пучка в горизонтальной и вертикальной плоскостях использовались два зеркала с Rh-покрытием. Поток квантов при съемке спектров составлял примерно $3 \cdot 10^{11}$ ф/с в пучке размером $200 \text{ мкм} \times 5 \text{ мм}$. На каждом образце измерялось по три скана, а затем выбирался «лучший».

3.2. Методика обработки и моделирования EXAFS-спектров

Следует отметить, что отношение сигнал/шум для спектров исследованных образцов весьма невелико, при этом после 10 \AA^{-1} достоверные модуляции EXAFS-спектров практически отсутствуют во всех спектрах (даже для стехиометрических оксидов), что свидетельствует о структурной неупорядоченности пленок (предположительно это аморфность, многофазность, нестехиометричность, наличие вакансий в структуре). С учетом этого при моделировании в некоторых случаях использовались экспериментальные EXAFS-функции $\chi(k)$ с весовым множителем k в первой степени, т. е. $k\chi(k)$.

Моделирование EXAFS-спектров $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ выполнялось в программе EXCURVE [14] в диапазоне волновых чисел $k = 3.0\text{--}11.0 \text{ \AA}^{-1}$. Моделирование осуществлялось как для фильтрованных в R -пространстве ($\Delta R = 1\text{--}4 \text{ \AA}$ для спектров HfL_1 и $\Delta R = 0.8\text{--}4.1 \text{ \AA}$ для спектров ZrK), так и для нефильтрованных (исходных) EXAFS-спектров. Фактор амплитудного подавления S_0^2 , который учитывает многоэлектронные процессы при фотоионизации, принимался равным 0.7 при моделировании спектров ZrK (параметр получен при моделировании реперного оксида ZrO_2) и 0.9 при моделировании спектров HfL_1 (параметр получен при моделировании реперного оксида HfO_2). Факторы Дебая–Валлера рассчитывались отдельно для координационных сфер кислорода и металла (Hf , Zr).

Для EXAFS-спектров ZrK в случае бинарных оксидов удалось провести моделирование спектра только для поликристаллического образца. Определение параметров локальной структуры проводилось в k -пространстве ($\Delta k = 3\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$) для нефильтрованного (исходного) спектра. В данном конкретном случае подгонка нефильтрованного спектра дает меньше ошибок при моделировании, чем филь-

трованного в R -пространстве (возможно, из-за более широких выбросов (отклонений) в спектре, которые при фурье-преобразовании могут дать ложные максимумы).

3.3. Методика эллипсометрических измерений

Оптические характеристики (зависимости показателя преломления $n(\lambda)$, коэффициента поглощения $k(\lambda)$) и толщина пленок ZrO_2 , HfO_2 и $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ определялись с помощью эллипсометра «Спектроскан». Измерения зависимостей эллипсометрических углов Ψ и Δ проводились в диапазоне длин волн $250\text{--}1000 \text{ нм}$. Спектральное разрешение прибора составляло 2 нм , время записи одного спектра не превышало 20 с , угол падения луча света на образец составлял 70° . Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам.

3.4. Методика обработки и моделирование спектроэллипсометрических измерений

Решение обратной задачи эллипсометрии и «подгонка» спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ осуществлялись в соответствии с основным уравнением эллипсометрии:

$$\text{tg } \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (1)$$

где R_p и R_s — комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, зависят от оптических постоянных и толщин слоев. Для расчета дисперсионных зависимостей показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента поглощения $k(\lambda)$ пленки и ее толщины d использовалась оптическая модель однослойной отражающей системы: изотропная подложка — изотропная однородная пленка — среда. Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов Ψ и Δ во всем спектральном диапазоне осуществлялась независимо для каждой из m точек спектра при помощи минимизации функции ошибки

$$\sigma^2 = \frac{1}{2m - n - 1} \times \sum_{i=1}^m [|\Delta_{exp}^i - \Delta_{calc}^i| + |\Psi_{exp}^i - \Psi_{calc}^i|], \quad (2)$$

где Ψ_{exp} , Δ_{exp} и Ψ_{calc} , Δ_{calc} — экспериментальные и расчетные значения эллипсометрических параметров, m — количество точек в спектре, n — число искоемых параметров при расчете модели.

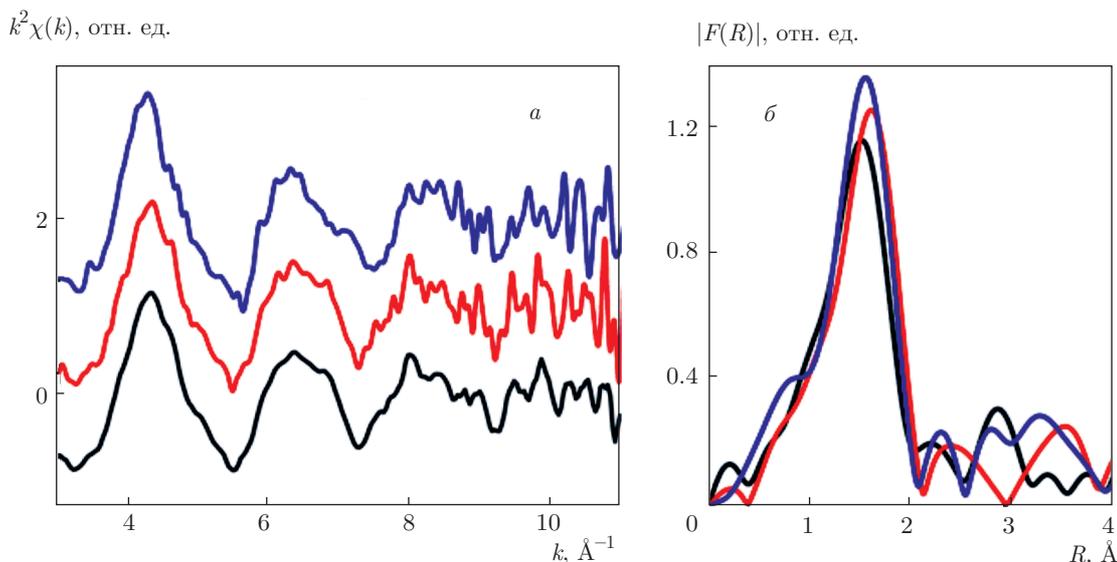


Рис. 1. (В цвете онлайн) Экспериментальные EXAFS-спектры HfL_1 (а) и модули их фурье-преобразования (б) для пленок HfO_2 (черная линия), аморфный $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (красная линия), поликристаллический $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (синяя линия)

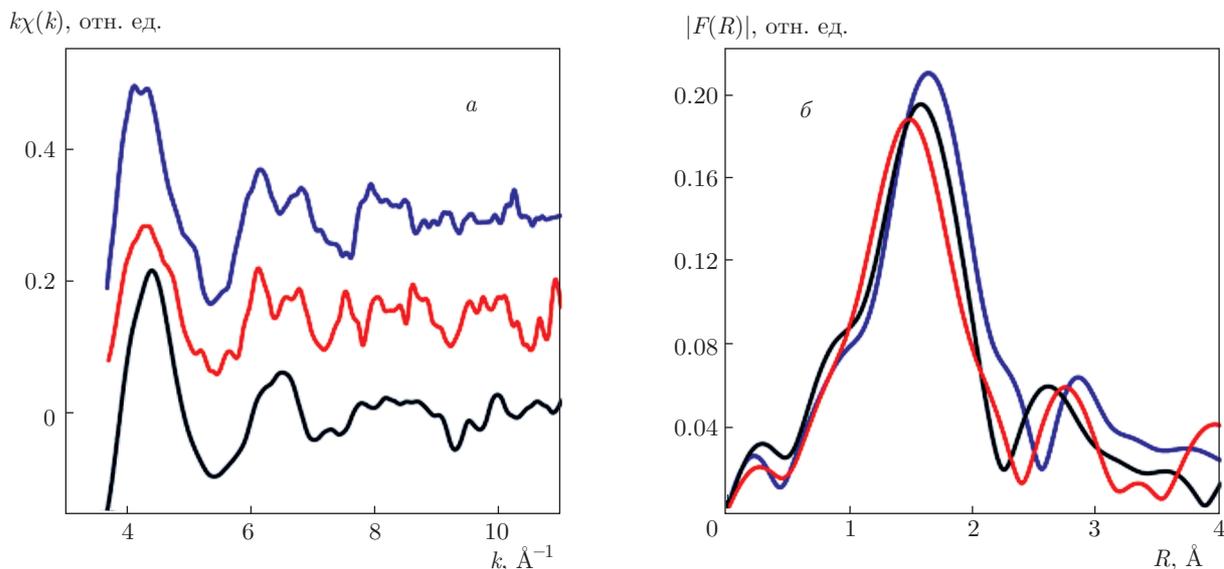


Рис. 2. (В цвете онлайн) Экспериментальные EXAFS-спектры ZrK (а) и модули их фурье-преобразования (б) для пленок ZrO_2 (черная линия), аморфный $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (красная линия), поликристаллический $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (синяя линия)

Дисперсионная зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ для прозрачных в исследуемом оптическом диапазоне пленок HfO_2 , ZrO_2 , $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ описывается полиномиальной зависимостью Коши [15]:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \quad (3)$$

где a , b , c — коэффициенты.

Для расчетов дисперсионных зависимостей показателя преломления $n(E)$ и коэффициента поглощения $k(E)$ для пленок сложных двойных (бинарных) оксидов использовалась модель эффективной среды Бруггемана [15–17]:

$$\sum_i \left(q_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} \right) = 0, \quad (4)$$

Таблица 1. Параметры локальной атомной структуры Hf и Zr в пленках: N — координационное число, R — межатомное расстояние, $2\sigma^2$ — фактор Дебая–Валлера (Fit — подгоночный фактор, характеризующий качество моделирования, S_0^2 — фактор амплитудного подавления). Фиксированные параметры выделены жирным шрифтом

Образец	Поглощающий атом – рассеивающий атом	N	$R, \text{Å}$	$2\sigma^2, \text{Å}^2$
HfO ₂	Hf–O	7	2.13 ± 0.01	0.014 ± 0.001
	Hf–Hf	7	3.39 ± 0.03	0.019 ± 0.01
	Hf–O	5	3.50 ± 0.05	0.014
	Hf–Hf	4	4.06 ± 0.04	0.019
	Hf–O	11	4.23 ± 0.04	0.014
	Fit = 3.4, $S_0^2 = 0.9 \pm 0.1$			
ZrO ₂	Zr–O	7	2.17 ± 0.01	0.012 ± 0.003
	Zr–Zr	7	3.34 ± 0.03	0.019 ± 0.005
	Zr–O	5	3.61 ± 0.05	0.012
	Zr–Zr	4	3.99 ± 0.04	0.019
	Zr–O	11	4.38 ± 0.04	0.012
	Fit = 5.1, $S_0^2 = 0.7 \pm 0.2$			

где ε_i и ε_{eff} — комплексные величины диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = N^2 = (n - ik)^2$) соответственно для i -й компоненты смеси и эффективной среды, q_i — доля i -й компоненты.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. EXAFS- и XANES-спектры

Экспериментальные EXAFS-спектры HfL₁ и ZrK приведены соответственно на рис. 1 и 2.

4.1.1. Результаты моделирования стехиометрических оксидов HfO₂ и ZrO₂

При моделировании стехиометрических оксидов HfO₂ и ZrO₂ средние координационные числа в сферах кислорода, гафния и циркония были фиксированы в соответствии с кристаллографическими данными для моноклинной структуры [18], причем атомы в сферах окружения были разбиты на группы с близкими межатомными расстояниями. Средние межатомные расстояния были затем заложены в процедуру моделирования. Подобное разбиение на группы представляется полезным при использовании полученных данных для стартовых моделей при моделировании образцов более сложного состава.

Результаты моделирования реперных оксидов HfO₂ и ZrO₂ приведены в табл. 1.

4.1.2. Результаты моделирования EXAFS-спектров HfL₁ и ZrK для пленок аморфного и поликристаллического Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂

Как видно из спектров XANES (X-ray absorption near edge structure), представленных на рис. 3, энергетическое положение и форма краев поглощения HfL₁ и ZrK в Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ практически неотличимы от краев поглощения оксидов гафния (HfO₂) и циркония (ZrO₂). Поэтому в качестве исходных моделей для расчета спектров биметаллических оксидов использовались моноклинные структуры оксидов гафния и циркония как наиболее вероятные при данных температурах синтеза и отжига. Как известно из литературы [19] и структурных баз данных [20], HfO₂ и ZrO₂ являются полными аналогами по структуре. В Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ атомы циркония и гафния могут замещать друг друга, соответственно межатомные расстояния относительно одного атома металла до двух других атомов металлов могут быть одинаковыми [20] (No. 2106614).

Исходя из структуры моноклинного HfO₂ [18, 20] (No. 9013470), атомы металла в дальних сферах можно поделить на две группы с близкими межатомными расстояниями: первая группа — 7 ато-

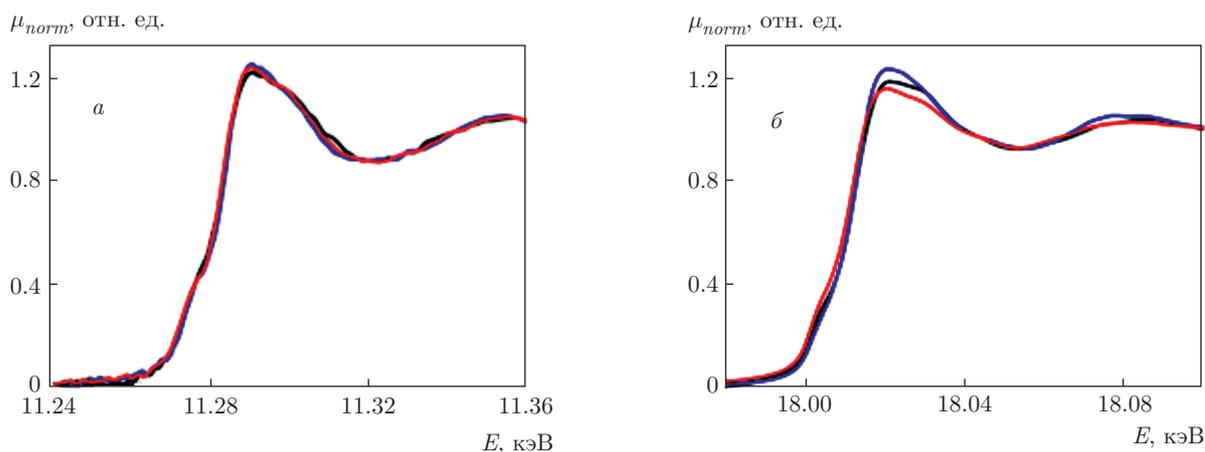


Рис. 3. (В цвете онлайн) Экспериментальные XANES-спектры HfL_1 (а) и ZrK (б) для следующих пленок: аморфный $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (красная линия), поликристаллический $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (синяя линия), а также для реперных оксидов HfO_2 и ZrO_2 (черные линии), μ_{norm} — нормированный коэффициент поглощения рентгеновского излучения

мов металла со средним расстоянием 3.4 \AA , вторая группа — 4 атома металла со средним расстоянием 3.9 \AA . При этом суммарные координационные числа N для этих сфер фиксировали равными 7 и 4 ($N1(Hf) + N1(Zr) = 7$ и $N2(Hf) + N2(Zr) = 4$), так как на одинаковом расстоянии могут находиться и атомы Hf, и атомы Zr. В соответствии со структурными данными [18] в расчет были введены три сферы кислорода с расстояниями $2.1, 3.8, 4.2 \text{ \AA}$. Для второй и третьей сфер кислорода координационные числа были фиксированы ($N2(O) = 5$ и $N3(O) = 11$). Координационное число для первой кислородной сферы рассчитывали при моделировании. Исходно расстояния Hf–Hf и Hf–Zr были уравнены, а затем «отпущены» в расчете.

Модельная структура для подгонки спектра ZrK строилась аналогично модели расчета спектра HfL_1 . Данные моделирования EXAFS-спектров HfL_1 и ZrK , полученные для образцов с аморфной и поликристаллической пленками, приведены в табл. 2. На рис. 4, 5 приведено сравнение модельных и экспериментальных EXAFS-спектров HfL_1 для аморфной и поликристаллической пленок оксида $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

Следует отметить, что координационные числа в двух сферах металла (Hf–Hf и Hf–Zr) в аморфной пленке разделились достаточно близко к соотношению 50/50 (с учетом точности их определения). Таким образом, можно предположить, что аморфная пленка $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ представляет собой «не полностью перемешанный» твердый раствор двух металлических оксидов HfO_2 и ZrO_2 .

Факторы Дебая при моделировании спектра HfL_1 для поликристаллического образца имеют заметно меньшие значения по сравнению с этими же параметрами для аморфного образца. Таким образом, по нашим данным после отжига оксиды металлов имеют более упорядоченную структуру, что согласуется с появлением в этом случае поликристаллической структуры [13]. Анализ полученных значений координационных чисел N показал, что 1) $N(Hf-Hf)$ в 3–4 раза больше, чем $N(Hf-Zr)$, 2) $N(Zr-Zr)$ в 2.5–3 раза больше, чем $N(Zr-Hf)$. Таким образом, весьма вероятно, что после отжига оксиды гафния и циркония образуют в пленках отдельные островки фаз монооксидов, соприкасающиеся на границах раздела. Результаты эксперимента не позволяют точно установить размеры и детальную фазовую структуру островков, однако можно предположить, что размеры малых островков HfO_2 и ZrO_2 составляют порядка нескольких нанометров, а структура аналогична моноклинной структуре HfO_2 и ZrO_2 .

4.2. Результаты, полученные из эллипсометрических измерений

Спектральные эллипсометрические измерения на образцах $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$ показали (рис. 6), что эти тонкие пленки прозрачны в исследуемом спектральном диапазоне и, следовательно, могут быть описаны с помощью полиномиальной зависимости Коши (3) без учета поглощения света ($k = 0$). Данные модели Коши для всех измеренных образцов и их толщины приведены в табл. 3.

Таблица 2. Параметры локальной атомной структуры Hf для аморфной и поликристаллической пленок и Zr для поликристаллической пленки оксида $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Фиксированные параметры выделены жирным шрифтом

Образец, линия	Поглощающий атом – рассеивающий атом	N	$R, \text{Å}$	$2\sigma^2, \text{Å}^2$
Аморфная пленка, HfL_1	Hf–O	6.8 ± 1.3	2.12 ± 0.01	0.017 ± 0.001
	Hf–Hf	4.1 ± 1.0	3.22 ± 0.03	0.02 ± 0.01
	Hf–Zr	2.9	3.46 ± 0.02	
	Hf–O	5	3.31 ± 0.05	0.017
	Hf–Hf	2.5 ± 0.8	3.97 ± 0.04	0.02
	Hf–Zr	1.5	4.13 ± 0.02	
Fit = 3.4, $S_0^2 = 0.9$				
Поликристаллическая пленка, HfL_1	Hf–O	6.4 ± 1.5	2.14 ± 0.02	0.005 ± 0.001
	Hf–Hf	5.4 ± 1.0	3.35 ± 0.03	0.011 ± 0.005
	Hf–Zr	1.6	3.49 ± 0.02	
	Hf–O	5	3.35 ± 0.05	0.005
	Hf–Hf	3.1 ± 1.0	3.96 ± 0.04	0.011
	Hf–Zr	0.9	4.14 ± 0.02	
Fit = 6.4, $S_0^2 = 0.9$				
Поликристаллическая пленка, ZrK	Zr–O	6.5 ± 0.9	2.09 ± 0.02	0.016 ± 0.001
	Zr–Hf	2.1	3.46 ± 0.03	0.019 ± 0.005
	Zr–Zr	4.9 ± 1.2	3.50 ± 0.02	
	Zr–O	5	3.38 ± 0.05	0.016
	Zr–Hf	1.0	3.99 ± 0.04	0.019
	Zr–Zr	3.0 ± 0.8	3.94 ± 0.02	
	Zr–O	11	4.22 ± 0.04	0.016
Fit = 4.5, $S_0^2 = 0.7$				

Для описания многокомпонентной пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ была использована модель эффективной среды Бруггемана [15–17]. Модель хорошо описывает сложную оптическую среду как смесь отдельных фаз ZrO_2 и HfO_2 , каждая из которых имеет свое значение диэлектрической проницаемости ε_i и свою долю q_i в смеси. В качестве отдельных компонентов, моделирующих состав пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, были взяты аморфные пленки HfO_2 , ZrO_2 , полученные методом ионного распыления – осаждения [21]. Полученные результаты приведены на рис. 6 и 7. На рис. 7 кривые 1 и 3 отображают дисперсию соответственно пленок ZrO_2 и HfO_2 , кривая 2 – дисперсию пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, рассчитанную по полиномиальной зависимости

Коши. Штриховой кривой показана дисперсия, наиболее близко лежащая к экспериментально измеренной и рассчитанной для пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (кривая 2), полученная в результате расчета по модели Бруггемана (4). В табл. 3 приведены значения доли Hf-содержащей компоненты (HfO_2), $q = 0.46$ и $q = 0.48$, соответственно для поликристаллической и аморфной пленок, при которых достигается наиболее полная подгонка расчетных кривых $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ к экспериментальным.

Обращают на себя внимание низкие значения функции (функционала) ошибки σ^2 , которые косвенно свидетельствуют о том, что пленки прозрачны, однородны (лишены градиентов по толщине и показателю преломления) и хорошо соответствуют

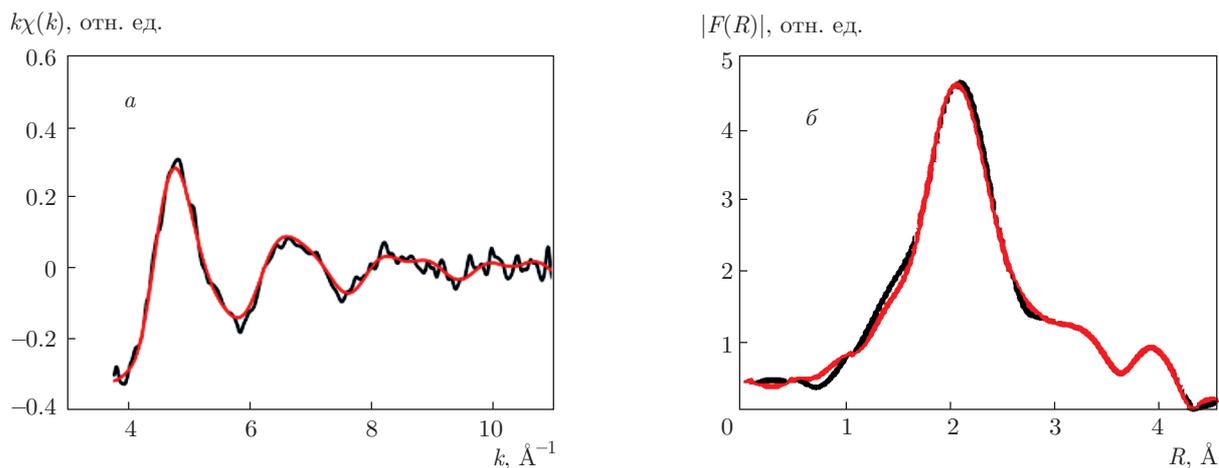


Рис. 4. (В цвете онлайн) Экспериментальный (черная линия) и модельный (красная линия) EXAFS-спектры HfL_1 для аморфной пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (а) и модули их фурье-преобразования (б)

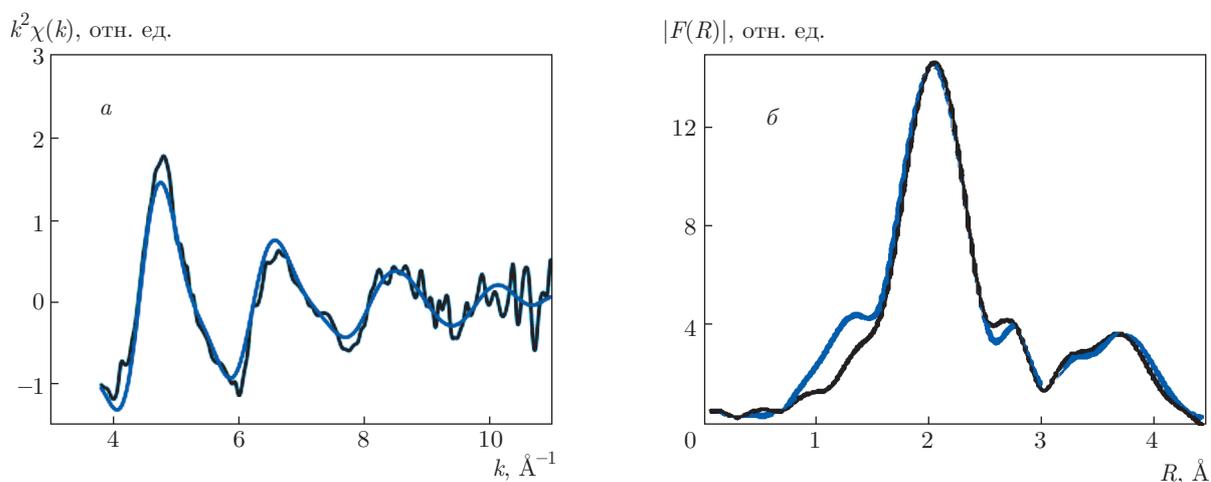


Рис. 5. (В цвете онлайн) Экспериментальный (черная линия) и модельный (синяя линия) EXAFS-спектры HfL_1 для поликристаллической пленки $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (а) и модули их фурье-преобразования (б)

модели однослойной отражающей системы [16] (минимум функционала σ^2 характеризует точность решения обратной задачи эллипсомерии).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Из анализа рентгеновских спектров поглощения (XAFS-спектров) HfL_1 и ZrK установлено, что атомы металлов в составе аморфных и поликристаллических пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ координированы семью атомами кислорода (соответственно HfO_7 и ZrO_7). Из анализа XAFS-спектров установлено также, что аморфная пленка $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ представляет собой «не полностью перемешанный» твердый раствор двух металлических оксидов, HfO_2 и ZrO_2 . После быстрого термического отжига образцы

смешанных оксидов $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ имеют более упорядоченную поликристаллическую структуру без заметного присутствия фазы смешанных оксидов и образуют в пленках отдельные островки фаз монооксидов Hf и Zr , соприкасающиеся на границах раздела. Островки имеют размеры порядка нескольких нанометров со структурой, аналогичной моноклинной структуре HfO_2 и ZrO_2 . На основе результатов, полученных методом эллипсомерии для образцов $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, обнаружено присутствие фаз HfO_2 и ZrO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и Российского научного фонда (грант № 14-16-00192).

Таблица 3. Толщина и оптические характеристики пленок, рассчитанные в соответствии с моделями Коши и Бруггемана: d — толщина пленки; n — показатель преломления на длине волны 632.8 нм; a , b , c — коэффициенты полинома; σ^2 — функционал, характеризующий точность решения обратной задачи эллипсометрии; q_{Hf} — значение доли Hf-содержащей компоненты (HfO_2)

Образец	d , нм	n	Расчет по модели Коши			σ^2	q_{Hf}
			a	$b \times 10^{-4}$	$c \times 10^{-9}$		
HfO_2	88.9	2.003	1.955	1.834	0.264	1.21	—
ZrO_2	88.6	2.147	2.105	1.446	1.055	1.37	—
$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ поликристаллическая пленка	37.3	2.075	2.041	1.113	0.405	1.73	0.46
$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ аморфная пленка	37.2	2.069	2.033	1.247	0.326	1.91	0.48

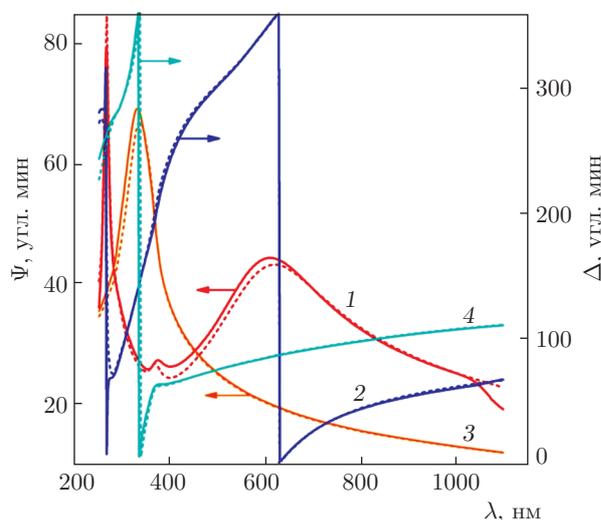


Рис. 6. (В цвете онлайн) Зависимости эллипсометрических углов Ψ (1, 3) и Δ (2, 4) от длины волны λ для образцов HfO_2 (1, 2) и $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ (3, 4). Штрихами показаны данные подгонки по модели Коши (см. табл. 3)

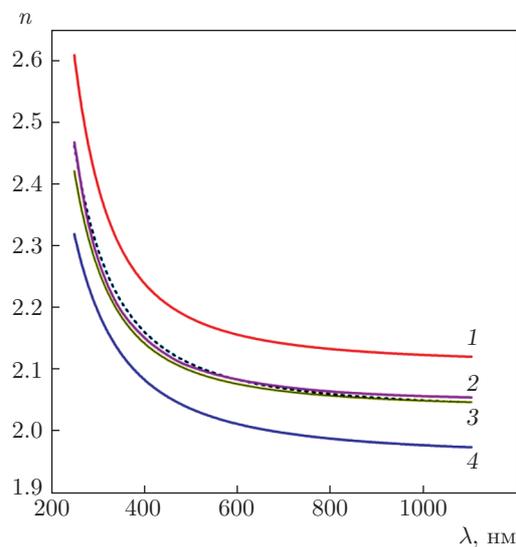


Рис. 7. (В цвете онлайн) Дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ для образцов ZrO_2 (1), поликристаллической (2) и аморфной (3) пленок $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и HfO_2 (4). Штрихами показана зависимость $n(\lambda)$, рассчитанная на основании кривых 1 и 4 с использованием модели эффективной среды Бруггемана ($q_{\text{Hf}} = 0.5$)

ЛИТЕРАТУРА

1. T. S. Böске, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schröder, and U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903 (2011).
2. S. Mueller, J. Mueller, A. Singh, S. Riedel, J. Sundqvist, U. Schroeder, and T. Mikolajick, *Adv. Functional Mater.* **22**, 2412 (2012).
3. J. Müller, T. S. Böске, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhaus, U. Böttger, L. Frey, and T. Mikolajick, *Nano Lett.* **12**, 4318 (2012).
4. J. Müller, T. S. Böске, D. Bräuhaus, U. Schröder, U. Böttger, J. Sundqvist, P. Kücher, T. Mikolajick, and L. Frey, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 112901 (2011).
5. M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, W. Lee, H. K. Kim, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 112914 (2013).
6. M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, W. Lee, T. Moon, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 242905 (2013).

7. A. Chernikova, M. Kozodaev, A. Markeev, Yu. Matveev, D. Negrov, and O. Orlov, *Microelectron. Eng.* **147**, 15 (2015).
8. M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Müller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick, and C. S. Hwang, *Adv. Mater.* **27**, 1811 (2015).
9. *Crystallographic Space Group Symmetry Tables*. homepage.univie.ac.at/nikos.pinotsis/spacegroup.html.
10. J. Wang, H. P. Li, and R. Stevens, *J. Mater. Sci.* **27**, 5397 (1992).
11. V. A. Gritsenko, J. B. Xu, I. H. Wilson, R. M. Kwok, Y. H. Ng, and I. H. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1054 (1998).
12. В. А. Гриценко, *УФН* **178**, 727 (2008).
13. Д. Р. Исламов, А. Г. Черникова, М. Г. Козодаев, А. М. Маркеев, Т. В. Перевалов, В. А. Гриценко, О. М. Орлов, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 610 (2015).
14. N. Binsted, EXCURVE 98: CCLRC Daresbury Laboratory Computer Program (1998).
15. E. J. Rubio, V. V. Atuchin, V. N. Kruchinin, L. D. Pokrovsky, I. P. Prosvirin, and C. V. Ramana, *J. Phys. Chem. C* **118**, 13644 (2014).
16. *Handbook of Ellipsometry*, ed. by H. G. Tompkins and E. A. Irene, William Andrew Publ., New York (2005).
17. S. Bosch, J. Ferré-Borrull, N. Leinfellner, and A. Cannillas, *Surf. Sci.* **453**, 9 (2000).
18. R. Ruh and P. W. R. Coriell, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 126 (1970).
19. W. Zheng, K. H. Bowen, J. Li, I. Dabkowska, and M. Gutowski, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11521 (2005).
20. *Crystallography Open Database*; www.crystallography.net.
21. V. S. Aliev, A. K. Gerasimova, V. N. Kruchinin, V. A. Gritsenko, I. P. Prosvirin, and I. A. Badmaeva, *Mater. Res. Express* **3**, 085008 (2016).