

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта
Высшая школа физики и технологий материалов

Работа допущена к защите

Руководитель ОП

_____ С.В. Ганин

« ___ » _____ 2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

работа бакалавра

Атомно слоевое осаждение пленок системы Та-О

по направлению подготовки:

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

профиль:

22.03.01_01 Материаловедение и технологии новых материалов

Выполнил

студент гр.3332201/70101

<подпись>

П.А. Федоров

Руководитель

доцент,

кандидат технических наук

<подпись>

М.Ю. Максимов

Консультант

по нормоконтролю

<подпись>

Р.А. Паршиков

Санкт-Петербург–2021

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА
ВЕЛИКОГО

Институт машиностроения, материалов и транспорта
Высшая школа физики и технологии материалов
УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ООП

_____ С.В. Ганин

« ____ » _____ 2021 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы

студенту Федорову П.А.

1. Тема работы: Атомно слоевое осаждение пленок системы Та-О

2. Срок сдачи студентом законченной работы: 04.06.2021

3. Исходные данные по работе: Наноплёнки оксида тантала имеют широкий спектр применений. Важной задачей является разработка методик воспроизводимого и прецизионного синтеза наноплёнок. К настоящему моменту в литературе существует несколько работ по получению нано пленок оксида тантала методом АСО, однако информация о оптимальных условиях получения не является исчерпывающей. Данная работа посвящена разработке методики получения тонких пленок оксида тантала при помощи метода АСО, а также изучению состава, структуры, морфологии и электрохимических свойств полученных нанообъектов.

4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):

Обзор литературы по следующим темам: история создания метода Атомно-слоевого осаждения, особенности метода АСО, прекурсоры используемые для АСО;

Практическая часть: Определение оптимальных условий синтеза плёнок Та-О, Исследование морфологии плёнок Та-О, Исследование химического состава плёнок Та-О, Рентгенофазовый анализ плёнок Та-О, Рентгеновская рефлектометрия плёнок Та-О, Циклическая вольтамперометрия плёнок Та-О.

5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей): презентация PowerPoint

6. Консультанты по работе: к.х.н. старший научный сотрудник лаборатории "Функциональные материалы" Назаров Д.В.

7. Дата выдачи задания:

Руководитель ВКР _____ М.Ю. Максимов

Задание принял к исполнению _____ дата 30.03.21

Студент Федоров П.А.

Реферат

На 60 страницах 25 рисунков, 2 таблицы, 2 приложения.

Ключевые слова: АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ, ОКСИД ТАНТАЛА, НАНОПЛЁНКИ, ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ, АНОДЫ.

Тема выпускной квалификационной работы: «Атомно слоевое осаждение пленок системы Та-О».

Целью работы было получение наноплёнок оксида тантала методом АСО и исследование их физико-химических свойств.

Для получения плёнок Та-О использовался метод атомно-слоевого осаждения (АСО). Для определения толщины полученных пленок и расчёта прироста за цикл использовался метод спектральной эллипсометрии (СЭ). Физико-химические свойства полученных пленок исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской рефлектометрии (РР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопии (РФЭС) и циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Были определены оптимальные условия синтеза наноплёнок Та-О. РФА показал, что полученные пленки аморфны. РР показала, что наноплёнки обладают низкой шероховатостью, а их плотности близки к кристаллическому Ta_2O_5 . На микрофотографиях СЭМ видно, что плёнки гладкие, однородные и без видимых дефектов. ЭДРС и РФЭС подтвердили наличие тантала и кислорода в плёнке с соотношением Та:О=1:2,7, что близко к соотношению тантала к кислороду в Ta_2O_5 . Согласно ЦВА, в катодной области потенциалов (3,0–4,3В) не наблюдается усиления тока.

Результаты работы показали, что определенные оптимальные условия процесса АСО с использованием этоксида тантала и кислородной плазмы позволяют получать равномерные и аморфные наноплёнки оксида тантала (V), Тонкие пленки оксида тантала применяются для покрытий в оптических

приборах, в качестве диэлектрических слоев для микро- и наноэлектроники, а также в качестве компонентов литий-ионных аккумуляторов. Полученные результаты демонстрируют возможность применения наноплёнок оксида тантала в качестве твёрдого электролита литий-ионных аккумуляторов.

Abstract

On 60 pages, 25 figures, 2 tables, 2 appendices.

Key words: ATOMIC LAYER DEPOSITION, TANTALUM OXIDE, NANOFILMS, LITHIUM-ION BATTERIES, ANODES.

The theme of the final qualification work: "Atomic-layer deposition of tantalum oxide nanofilms and the study of their physical and chemical properties."

This work aimed to obtain tantalum oxide nanofilms by the ALD method and study their physicochemical properties.

To obtain Ta-O films, the method of atomic layer deposition (ALD) was used. To determine the thickness of the obtained films and calculate the gain per cycle, the method of spectral ellipsometry (SE) was used. The physicochemical properties of the obtained films were studied by methods of X-Ray diffraction (XRD), X-ray reflectometry (XRR), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and cyclic voltammetry (CVA).

The optimal conditions for the synthesis of Ta-O nanofilms were determined. XRD showed that the resulting films are amorphous. XRR showed that nanofilms have low roughness, and their densities are close to crystalline Ta₂O₅. The SEM micrographs show that the films are smooth, homogeneous, and free from visible defects. EDS and XPS confirmed the presence of tantalum and oxygen in the film with the ratio Ta: O = 1: 2.7, close to the ratio of tantalum to oxygen in Ta₂O₅. According to CVA, no current amplifications are observed in the cathode potential range (3.0–4.3 V).

The work results showed that certain optimal conditions of the ALD process using tantalum ethoxide and oxygen plasma make it possible to obtain uniform and amorphous nanofilms of tantalum (V) oxide. Thin tantalum oxide films are used for coatings in optical devices, as dielectric layers for micro- and nanoelectronics, and also as components of lithium-ion batteries. The results obtained demonstrate the

possibility of using tantalum oxide nanofilms as a solid electrolyte for lithium-ion batteries.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	8
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1 История возникновения метода.....	9
1.2 Принципы метода.....	10
1.3 Обзор прекурсоров.....	14
Глава 2. Методы исследований и оборудование.....	17
2.1 Получение плёнок методом АСО.....	17
2.2 Спектральная эллипсометрия.....	24
2.3 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	26
2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	31
2.5 Рентгенофазовый анализ.....	33
2.6 Рентгеновская рефлектометрия.....	37
2.7 Циклическая вольтамперометрия.....	38
Глава 3. Обсуждение полученных результатов.....	41
3.1 Определение оптимальных условий синтеза плёнок Та-О.....	41
3.2 Исследование морфологии плёнок Та-О.....	46
3.3 Исследование химического состава плёнок Та-О.....	47
3.4 Рентгенофазовый анализ.....	50
3.5 Рентгеновская рефлектометрия.....	51
3.6 Циклическая вольтамперометрия.....	52
Заключение.....	53
Список используемых источников.....	54
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	59
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	60

Введение

Наноплёнки оксида тантала широко применяются в качестве покрытий оптических приборов, диэлектрических слоев для микро- и нанoeлектроники, а также большие перспективы для применения в качестве твердого электролита-сепаратора в твердотельных литий-ионных аккумуляторах (ТТЛИА). Несмотря на то, что к настоящему моменту накоплен обширный материал по получению и изучению свойств материалов на основе оксидов тантала, развитие методов получения и изучения свойств наноматериалов ставит новые вопросы, задачи, а также открывает широкие перспективы перед исследователями.

Важной задачей, имеющей большое прикладное значение, является разработка методик воспроизводимого и прецизионного синтеза наноплёнок толщиной от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров. Среди методов получения особо стоит отметить метод молекулярного наслаивания (МН) или атомно-слоевого осаждения (АСО), известный в зарубежной литературе как Atomic Layer Deposition (ALD). Метод АСО позволяет получать равномерные пленки и покрытия высокого качества на поверхностях как плоских, так и объемных, трехмерных подложек, а также контролировать толщину пленок с точностью вплоть до монослоя.

К настоящему моменту в литературе появилось несколько работ по получению нанопленок оксида тантала методом АСО, однако информация о оптимальных условиях получения не является исчерпывающей, а данные об электрофизических свойствах применительно к использованию в ТТЛИА отсутствуют.

Данная работа посвящена разработке методики получения тонких пленок оксида тантала при помощи метода АСО с использованием пентаэтилата тантала и кислородной плазмы, а также изучению состава, структуры, морфологии и электрохимических свойств полученных нанообъектов.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 История возникновения метода

В настоящий момент существует два названия одной и той же технологии послойного осаждения из газовой фазы. Вскоре после своего возникновения в Советском Союзе данный метод получил название молекулярное наслаивание (МН) и долгие годы это название было единственным. Однако в 2000-е годы данный метод получил широкое распространение и развитие за границей и в русскоязычной литературе прижился перевод англоязычного термина - atomic layer deposition (ALD) атомно-слоевое осаждение (АСО)[1].

Принципы метода впервые были опубликованы в 1960-е годы проф. С. И. Кольцова из Ленинградского технологического института (ЛТИ) им. Ленсовета, но сама концепция процесса АСО была впервые предложена профессором В. Б. Алесковским в его кандидатской диссертации опубликованной в 1952 г. Многие из первых публикаций появились только в местных изданиях рефератов научно-технических конференций Ленинградского технологического института им. Ленсовета (ЛТИ им. Ленсовета) и поэтому труднодоступны [2]. С конца 1970-х годов интерес к методу осаждения атомных слоев рос в геометрической прогрессии. Об этом можно судить по количеству публикаций, упоминающих молекулярное наслаивание или атомно-слоевое осаждение в период с 1972 по 2010 год, как показано в обзорах [3,4](Рисунок 1.1).

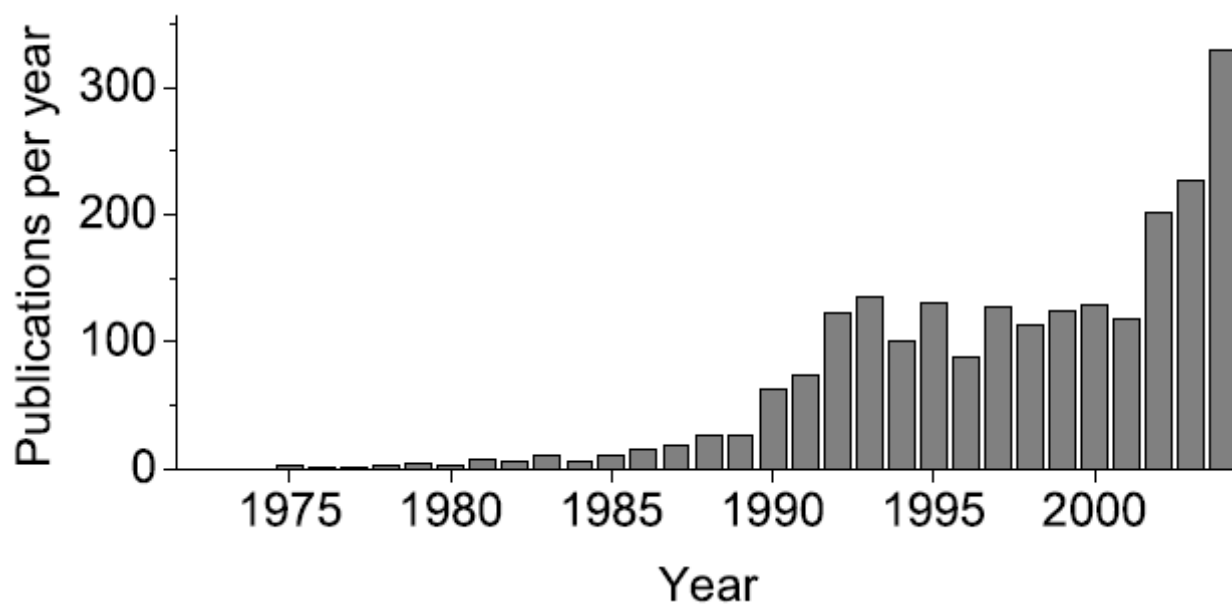


Рисунок 1.1. Количество публикаций с 1972 по 2004 года. Поиск осуществлялся с использованием ISI Web of Science

1.2 Принципы метода

Суть метода заключается в последовательном химическом взаимодействии паров реагентов с функциональными группами подложки, которые разделены продувкой инертным газом.

АСО часто рассматривают в качестве метода группы CVD (chemical vapor deposition - химическое осаждение из газовой фазы). Основное отличие АСО заключается в том, что все реакции осуществляется поэтапно и последовательно, реагенты не смешиваются. Сначала пререагент называемый прекурсором в газовой фазе вводится в камеру реактора и реагирует с нагретой подложкой с образованием монослоя. Эта реакция прекурсора с подложкой проводится в условиях самонасыщения. Благодаря своим особенностям метод имеет хорошую воспроизводимость[5]. На втором этапе избыток прекурсора и продукты реакции откачиваются из камеры перед третьим этапом: вводом сореагента-окислителя, в качестве которого могут выступать пары воды, перекиси водорода или химически активного газа. Сореагент используется для активации осажденного монослоя перед повторным

введением прекурсора и тем самым позволяет проводить процесс циклически и выращивать пленки и покрытия по принципу “слой за слоем”. Активация слоя означает высвобождение всех возможных участков роста на подложке. На рисунке 1.2 представлена последовательность шагов, образующих цикл.

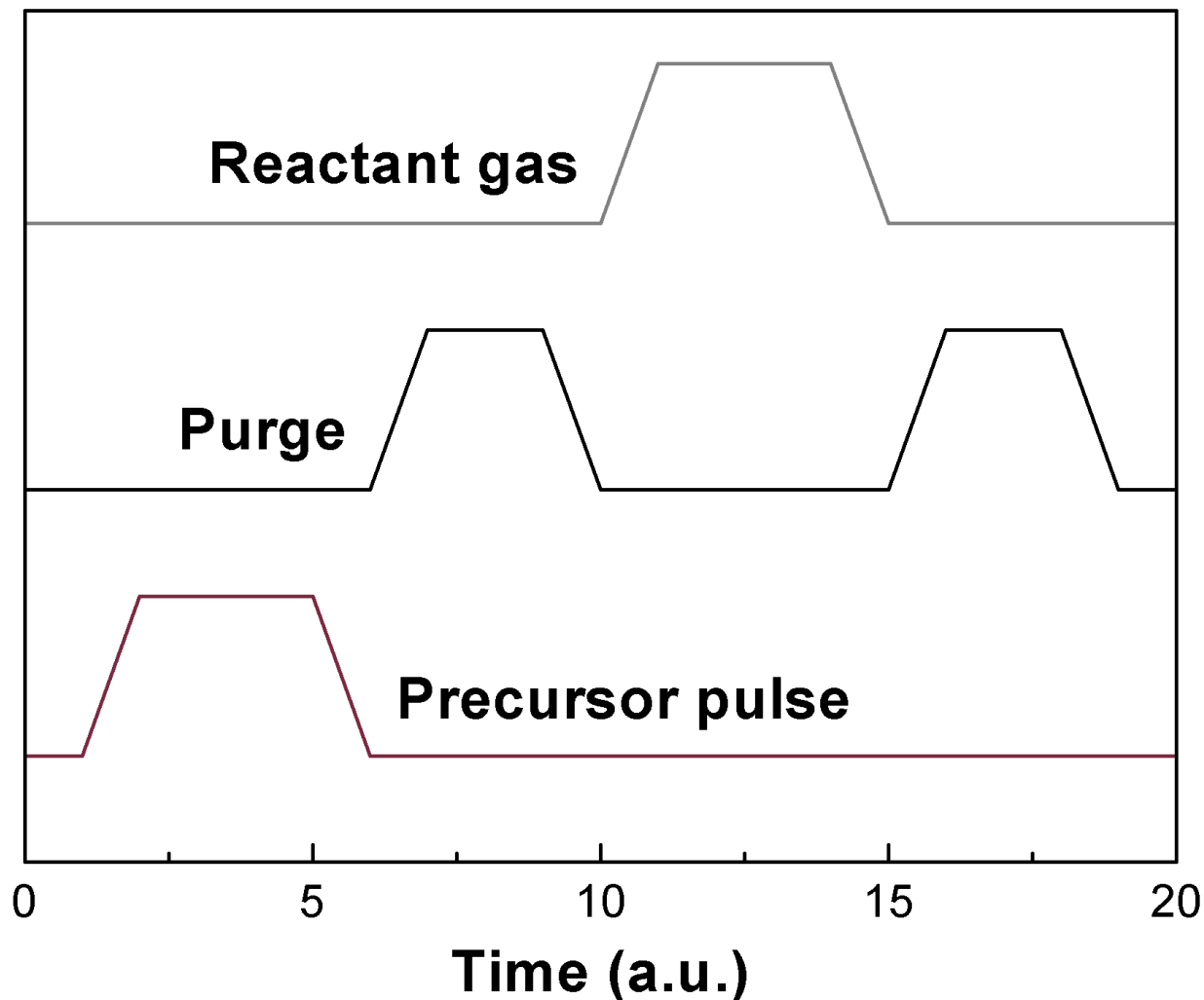


Рисунок 1.2 Последовательность шагов в цикле АСО

Во время процесса АСО прекурсор и сореагент не должны присутствовать в камере осаждения одновременно и тем самым ограничиваются нежелательные реакции в газовой фазе. Благодаря реакции самонасыщения толщина образующейся пленки пропорциональна количеству циклов АСО, что позволяет легко получить заданную толщину за счет выбора определенного количества циклов.

Каждый процесс АСО должен иметь идеальное «окно» проведения синтеза, в котором происходит насыщение роста монослоя пленки и не

возникают различные нежелательные процессы с участием исходных реагентов. Как показано на рисунке 1.3, это окно АСО зависит от температуры проведения процесса. Если температура слишком низкая, прекурсор может конденсироваться на стенках реактора и подложки или химические реакции будут идти слишком медленно. С другой стороны, при слишком высокой температуре может произойти десорбция прекурсора с подложки или он может разложиться до стадии активации, и могут начаться нежелательные химические реакции [6].

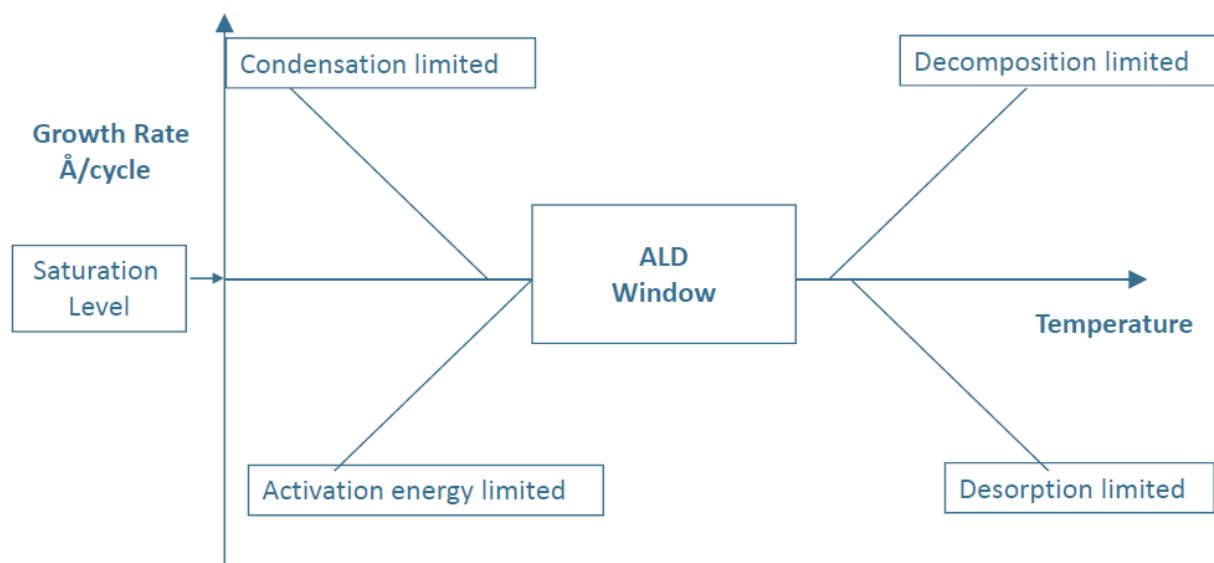


Рисунок 1.3 Схема зависимости скорости роста от температуры

Как было сказано ранее в качестве сореагента используются разные вещества. Однако при низкой реакционной способности исходного реагента часто используют активные газообразные сореагенты, такие как кислородная плазма. Этот вариант процесса АСО называется АСО с плазменным усилением (plasma enhanced atomic layer deposition - PEALD). Помимо ускорения протекающих химических процессов АСО, возбужденные радикалы, образующиеся в плазме, могут легко образовывать летучие соединения с карбонатными побочными продуктами реакции осаждения, что приводит к лучшему удалению побочных продуктов и, таким образом, к снижению уровней загрязнения образующихся пленок [7].

АСО имеет преимущество в том, что это щадящий процесс осаждения, который может быть полезен для чувствительных подложек. Это связано с тем, что молекулы прекурсора достигают подложки без дополнительной энергии, и предполагается, что не может произойти никакой паразитной реакция, если прекурсор выбран правильно в соответствии с качествами и слабыми сторонами подложки.

Среди других не менее важных преимуществ АСО следует отметить:

- Низкая температура осаждения
- Отличная адгезия пленок
- Высокая воспроизводимость процесса
- Равномерность толщины образующихся пленок
- Возможность равномерного покрытия подложек сложных форм

Основным ограничением АСО является относительно низкая скорость осаждения, (обычно порядка долей или нескольких ангстрем за цикл), причем цикл длится от нескольких секунд до нескольких минут.

Области применения пленок, полученных АСО:

- Конформные, электроизолирующие слои, нанесенные при низких температурах;
- Маски и слои, препятствующие травлению;
- Проводящие затравочные слои для нанесения покрытий;
- Конформные, термопроводящие слои;
- Гидрофобные слои, приводящие к уменьшению трения;
- Герметичные уплотняющие покрытия;
- Биосовместимые покрытия;
- Заращивание наноразмерных пор;

- Оптические слои (отражение, просветление, поглотители)[8].

1.3 Обзор прекурсоров

Прекурсор (лат. praecursor — предшественник) — вещество, участвующее в реакции, приводящей к образованию целевого вещества. Большинство АСО-реакций используют два прекурсора. Такие прекурсоры поочередно вступают в реакцию с поверхностью. В результате многократного повторения реакций происходит рост тонкой плёнки.

Хорошие прекурсоры АСО должны иметь следующие характеристики:

1) Высокую летучесть

Давление пара $> 0,1$ Торр при $T < 200$ °С

2) Реакционная способность

Способен быстро реагировать с подложкой с достижением насыщения (большинство реакционноспособных прекурсоров чувствительны к влаге и кислороду)

3) Стабильность

Термическое разложение в реакторе или на подложке не должно происходить.

4) Инертные побочные продукты

Не должны травить растущую пленку и / или конкурировать за участки на поверхности

5) Доступность

Второй прекурсор (сореагент) должен реагировать с адсорбированным монослоем первого прекурсора, чтобы образовать новые химические связи и подготовить поверхность для реакций с новой дозой первого прекурсора.

Среди наиболее распространенных прекурсоров стоит отметить:

1) Окислители

Вода (H₂O), озон, спирты (ROH), алкоголяты металлов [M(OR)_x]

2) Восстановители

Газообразный водород (H₂), аммиак (NH₃), силаны (Si₂H₆), аммиак (NH₃), гидразин (NH₂-NH₂), сероводород (H₂S)

Использование кислородной удалённой плазмы в качестве противореагента обладает рядом преимуществ[6]:

- Расширяет окно АСО для материалов за счет снижения энергии активации
- Предотвращает разложение прекурсора или повреждение подложек с ограниченным тепловым балансом
- Удаленный источник индуктивно-связанной плазмы (ИСП) предотвращает повреждение подложки ионами плазмы
- Более быстрое время цикла осаждения
- Меньше загрязнений в плёнках

Для получения оксида тантала методом МН используют как неорганические (TaF₅), так и целый ряд металлоорганических прекурсоров (ТВТЕМТа, Ta(NtBu)Me(dmaema)₂ ТВТМЕТ, Ta(OEt)₅ и др. – таблица 1). Среди них наиболее активно применяется пентаэтилат тантала - Ta(OEt)₅. Пентаэтилат тантала представляет собой жидкость с достаточным для процессов АСО давлением насыщенных паров (6,5 мм.рт.ст. при 190 °С). Реагент относительно безопасен при хранении и транспортировке, а также химически стабилен в условиях проведения процессов МН[9]. К данному моменту рядом исследователей было показано, что в качестве сореагентов для Ta(OEt)₅ может успешно использоваться как вода, так и кислородная плазма (таблица 1). Согласно литературным данным оптимальная температура роста находится в диапазоне 200-300°С, а величина прироста за цикл немногим менее одного ангстрема за цикл. В связи с этим Ta(OEt)₅ был выбран нами в качестве прекурсора для получения сложных танталсодержащих оксидов.

Таблица 1 Условия получения оксида тантала методом АСО с использованием Ta(OEt)₅

Прекурсор А	Прекурсор Б	Т исп	Т реак	Подложка	Прирост	Фаза
Обозначение CAS №		°С	°С		Нм/цикл	
Ta(OEt) ₅ 6074-84-6	O ₂ plasma	110	150-220	Si, TiN	0,09-0,195	Ta ₂ O ₅ [10]
	O ₂ plasma	-	260	Si	0,075	Ta ₂ O ₅ [11]
	H ₂ O	185	300	Si	0,049	Ta ₂ O ₅ [12]
	H ₂ O	70	200-350	Si	0,038-0,01	Ta ₂ O ₅ [13]
	H ₂ O	190	225	Si	0,066-1,1	Ta ₂ O ₅ [14]

Глава 2. Методы исследований и оборудование

2.1 Получение плёнок методом АСО

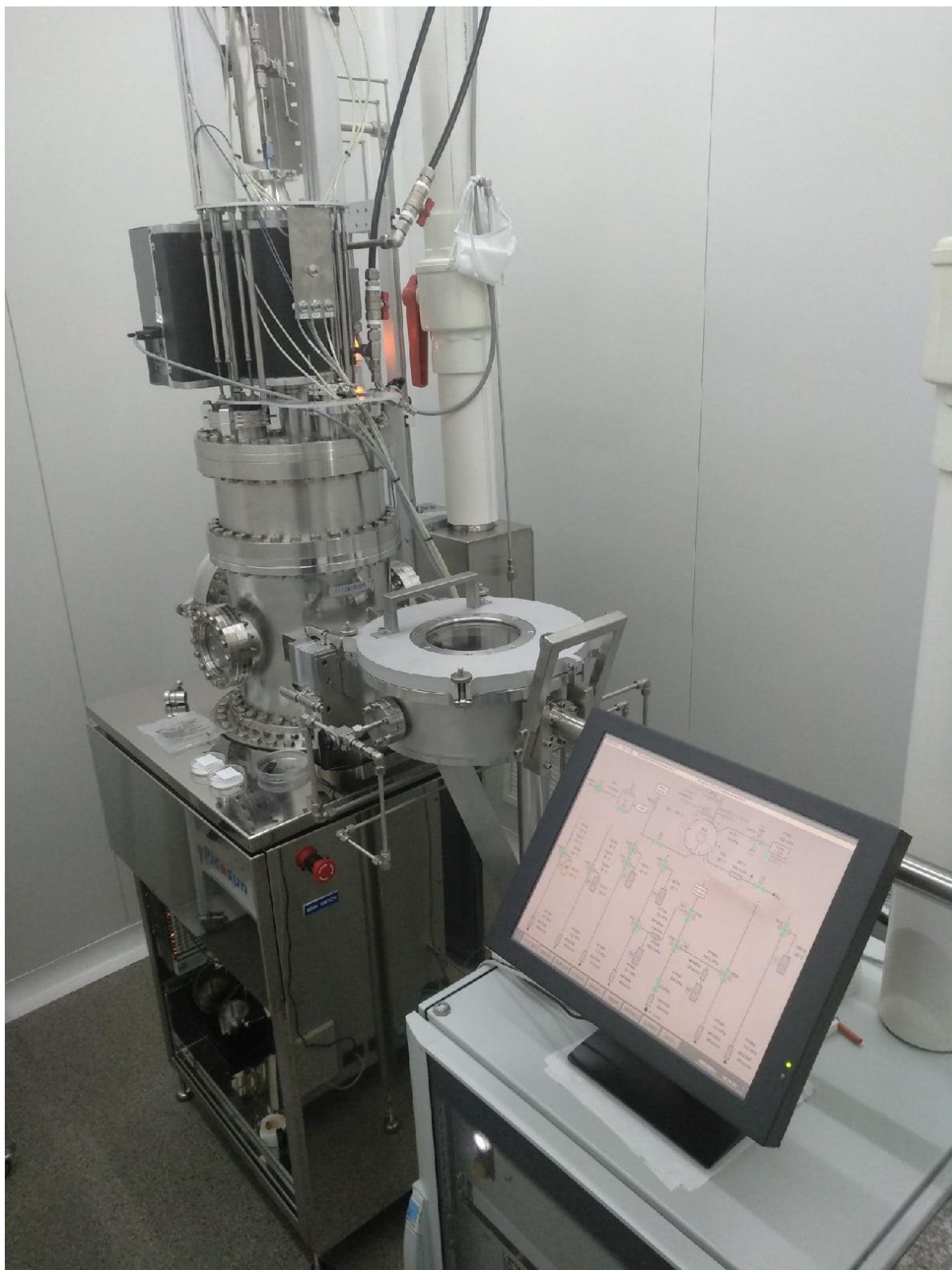


Рисунок 2.1. Фотография установки Picosun R-150

В данной работе для получения пленок оксида тантала из $Ta(OEt)_5$ использовали установку Picosun R-150 (рисунок 2.1) в интервале температур реактора от 225 до 350 °С при давлении инертного продувочного газа азота 8–12 гПа (Приложение 2). $Ta(OEt)_5$ хранили в баллончике из нержавеющей стали (Picohot™ 200, Picosun Oy, Espoo, Finland) и нагревали во время синтеза до температур от 70 до 190 °С. Время напуска варьировалось от 0,5 до 2 с, удаленная кислородная плазма использовалась в качестве сореагента (окислителя). Мощность плазмы 3000 Вт, частоты 1,9–3,2 МГц. Количество циклов для образца Та-О₆ составило 1000, для всех остальных 500.

Реакторы установки Picosun могут работать с шестью источниками прекурсоров и имеют четыре отдельных ввода прекурсоров (рисунок 2.2). Стандартные температуры процессов лежат в диапазоне от комнатной температуры до 500°С.

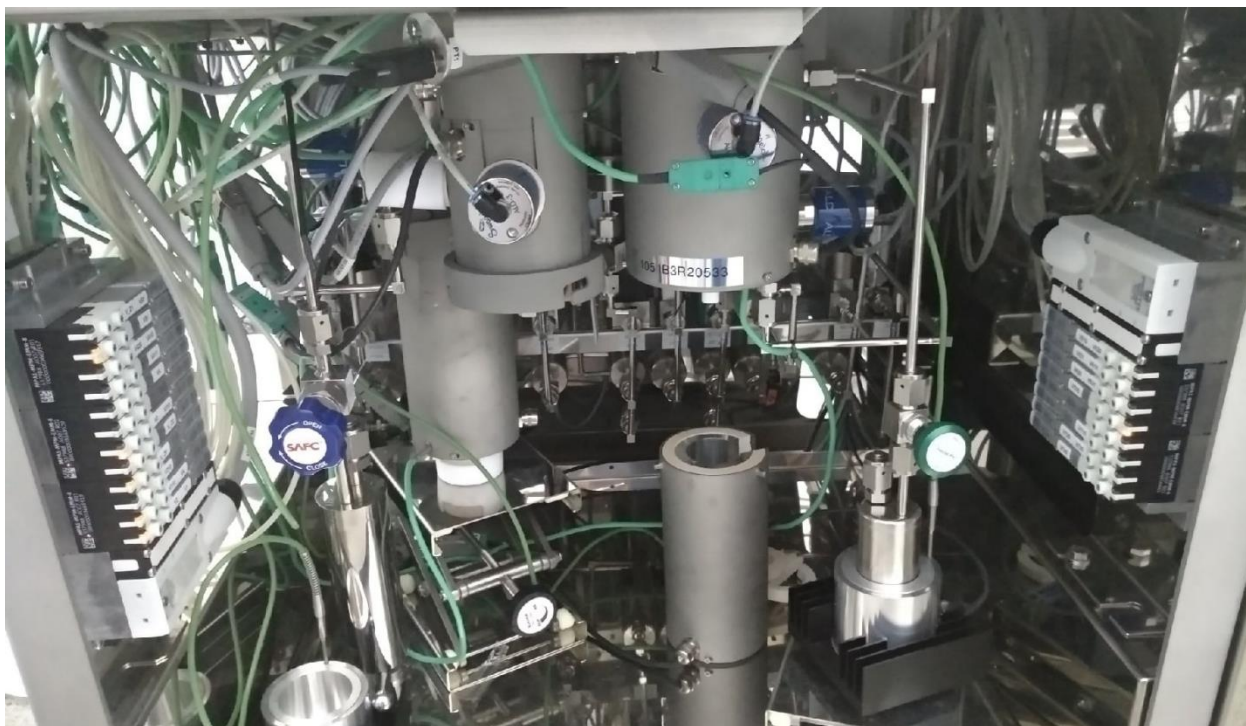


Рисунок 2.2. Фотография установки с источниками прекурсоров

Газ-носитель имеет две основные функции во время процедуры осаждения. Во-первых, с его помощью создается поток в линии газа-носителя,

который переносит прекурсор в реакционную камеру, таким образом давая возможность проведения реакции АСО. Во-вторых, газ-носитель выполняет также функцию продувки реакционной камеры между импульсами подачи прекурсоров. Кроме того, газ-носитель используется для заполнения реакционной камеры до атмосферного давления после завершения осаждения.

Каждая линия подачи газа-носителя (рисунок 2.3), оборудованная системой источников прекурсора внутри установки АСО, имеет регулятор расхода газа, датчик давления и пневматический импульсный клапан.

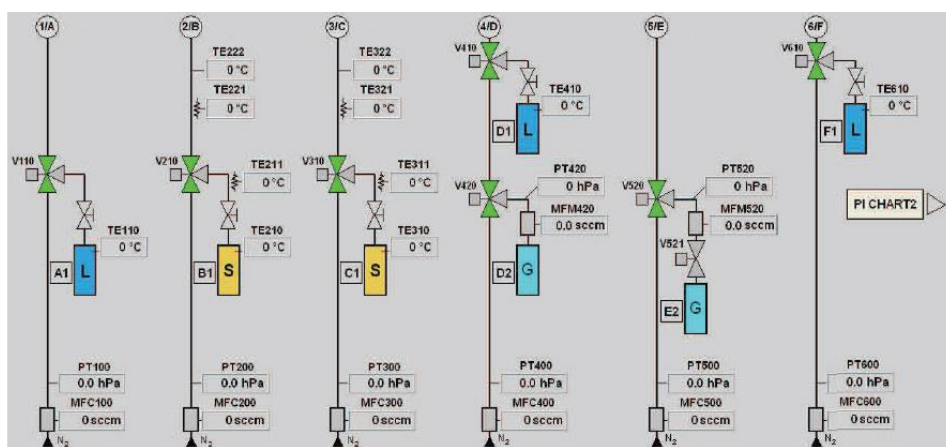


Рисунок 2.3. Схема линий подачи прекурсоров

Чтобы иметь хороший контроль над входящим потоком газов-прекурсоров и реагентов, для реактора должны быть выбраны импульсные клапаны с высокой скоростью срабатывания. Прекурсор переносится из емкости в реактор в газовой фазе[6]. Независимо от типа прекурсора, основной принцип одинаковый: каждая система источника прекурсора подсоединена к линии подачи газа-носителя посредством пневматического импульсного клапана. Газ-носитель непрерывно протекает через клапан независимо от режима его работы. Когда импульсный клапан находится в закрытом состоянии, газ-носитель подается в реактор, прекурсор не переносится вместе с ним. Когда импульсный клапан системы прекурсоров находится в открытом состоянии, реагенты будут попадать в линию газа-носителя и затем в

реакционную камеру. Для транспортировки прекурсоров в реактор, давление в линии подачи газа-носителя должно быть ниже, чем давление в системе источника. Во время осаждения дозирование прекурсора осуществляется с помощью импульсного клапана: импульсный клапан открывается только на время подачи импульса. Для того, чтобы обеспечить работу импульсного клапана, ручной изолирующий клапан системы источника должен быть открыт.

Система источника с реагентом $Ta(OEt)_5$ используется как для жидких, так и для твердых реагентов имеющих давление паров не ниже 2 гПа при температуре источника в диапазоне между 40°C и 260°C . Система состоит из резистивного нагревательного элемента, расположенного в нижней части, двух ручных запорных клапанов, верхнего нагревательного элемента и импульсного клапана. Контроль температуры с обратной связью источника осуществляется с помощью термопары, подсоединенной напрямую к источнику. Другая термопара измеряет температуру нагревательных элементов с целью предотвращения их перегрева. Дополнительно, система оборудована вторым импульсным клапаном. Линия подачи газа-носителя между двумя импульсными клапанами оборудована капилляром, тем самым большая часть газа-носителя прокачивается через емкость с прекурсором при открытии импульсных клапанов, что приводит к лучшей транспортировке прекурсоров в реактор.

АСО реактор имеет дизайн двойной камеры. Внешняя камера – вакуумная камера, изолирующая реактор от окружающей среды (рисунок 2.4). Внутренняя камера – реакционная камера, в которой смонтирован держатель подложек. Пространство между вакуумной камерой и реакционной камерой называется промежуточным пространством. Нагревательные элементы расположены вокруг реакционной камеры, теплоотражатели смонтированы между нагревателем и стенкой вакуумной камеры для эффективного удержания ИК-излучения внутри реакционной камеры. Контроль

температуры реакционной камеры осуществляется с помощью термопары, подсоединенной напрямую к реакционной камере. С целью предотвращения перегрева нагревательных элементов их температура измеряется отдельными термопарами. Заметим, что при нагреве или охлаждении реакционной камеры, температура подложки принимает требуемое значение в последнюю очередь, поэтому важно выделить некоторое время для стабилизации температуры реакционной камеры.

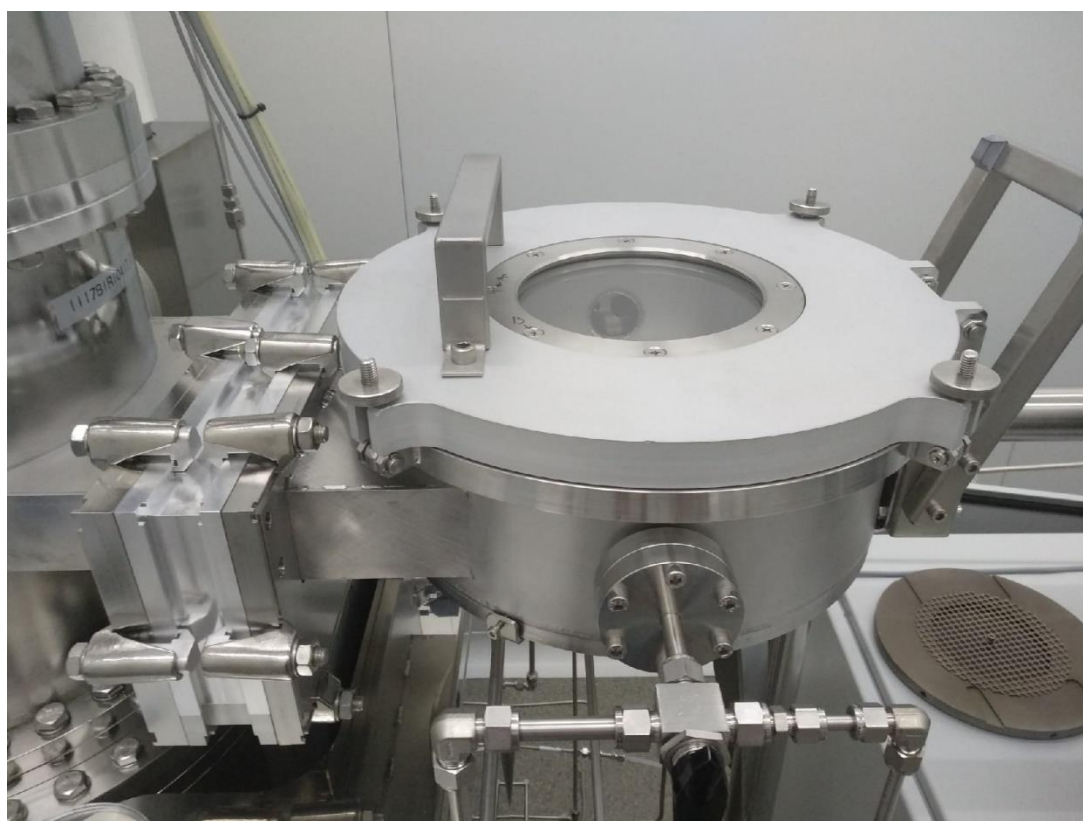


Рисунок 2.4. Фотография внешней вакуумной камеры

Осаждение тонких плёнок происходит в реакционной камере. Все газовые линии прекурсоров ведут в реакционную камеру, газ-носитель и пары прекурсоров подаются к подложке посредством газораспределителя. Поскольку в системе установлены отдельные входные линии для всех линий прекурсоров, в линиях подачи прекурсоров не происходит реакций между реагентами. Газораспределитель равномерно направляет прекурсоры на всю

поверхность подложки(ек), тем самым обеспечивая однородность осажденного слоя.

Промежуточное пространство оборудовано собственной линией подачи газа-носителя с датчиком давления для измерения давления в промежуточном пространстве. Входной патрубок линии откачки реакционной камеры смонтирован в вакуумную линию вакуумной камеры, тем самым позволяя очень эффективную откачку реакционной камеры. Вакуумирование промежуточного пространства осуществляется посредством отверстия дифференциальной откачки, соединяющего реакционную камеру и промежуточное пространство. Подобное конструкторское решение и отдельный ввод для подачи газа-носителя в промежуточное пространство приводят к предпочтительному условию, при котором давление в промежуточном пространстве всегда больше, чем давление в реакционной камере.

К реактору подсоединён дистанционный источник индуктивной плазмы, который используется для генерации радикалов из соответствующего газообразного источника. Источник плазмы смонтирован над реактором, поэтому генерируемые радикалы подаются сверху вниз в реакционную камеру. Плазменная установка АСО не снабжена газораспределителем.

Вакуумная система (рисунок 2.5) состоит из вакуумного трубопровода, порошковой ловушки с дожигом, двойного регулировочного клапана и насоса. Вакуумная система соединена с реактором с помощью линии откачки, типично смонтированной внизу реакционной камеры.

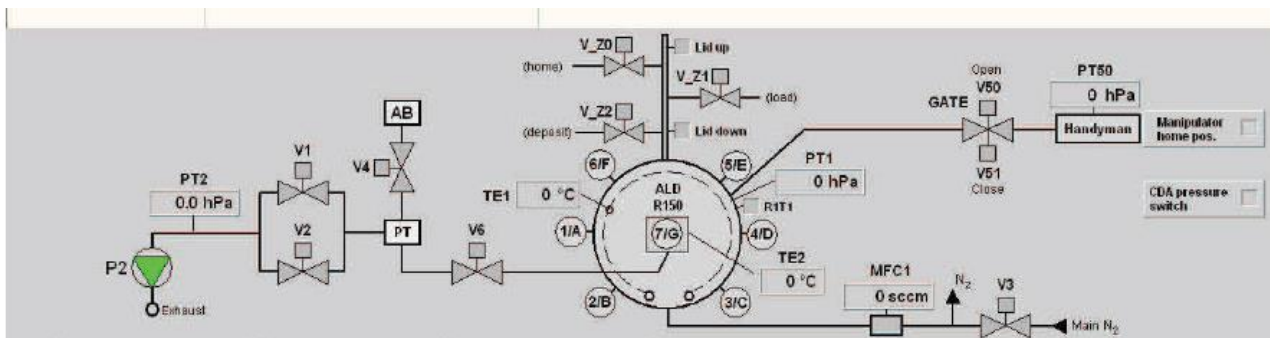


Рисунок 2.5. Схема вакуумной системы реактора

Назначение системы дожига, смонтированной в линию откачки до порошковой ловушки, состоит в осуществлении контролируемых реакций избыточных молекул реагентов, откачиваемых из реактора. Контролируемая реакция сгорания возможна с воздушным или водным источником, игольчатым и пневматическим клапанами. Ловушка расположена после системы дожига и предназначена для сбора частиц, созданных в результате контролируемой реакции сгорания, предотвращая попадание этих частиц в вакуумный насос. Двойной регулировочный клапан и трубка, к которой подключен датчик давления линии откачки, вмонтированы между ловушкой и насосом.

Двойной регулировочный клапан V1/V2 соединяет выходную линию установки со входной линией вакуумного насоса. Пневматический клапан V2 используется для плавного запуска откачки при высоких значениях давления. После достижения определенного значения давления открывается пневматический клапан V1 для увеличения скорости вакуумирования при низких давлениях.

Реактор установки оборудован пневматическим подъемником, который поднимает крышку вакуумной камеры, пластины теплоотражателя и держатель подложек. Загрузочная система используется для загрузки одиночных образцов в вакуум. Система оборудована загрузочным шлюзом и манипулятором, которые управляются в ручном режиме. Загрузочный шлюз

имеет аварийный выключатель, оборудован датчиком давления, перепускным клапаном, запорным клапаном и ручным трёхходовым клапаном для вентилирования системы. Между реактором и системой смонтирован запорный клапан, реактор оборудован перепускным клапаном. В загрузочной системе загрузка/выгрузка образца осуществляется в три этапа: режим “Home” – крышка реакционной камеры открыта; в режиме “Load” подложка транспортируется между системой и вильчатым захватом; и режим “Deposit” – реакционная камера закрыта для начала осаждения[15].

2.2 Спектральная эллипсометрия

Под термином “эллипсометрия” понимают оптический метод исследования поверхностей или объемных сред, который основан на анализе амплитудных и фазовых изменений световой волны при ее взаимодействии с исследуемым объектом. В более широком аспекте об эллипсометрии говорят как о разделе оптики, в котором рассматривается взаимодействие поляризованного света с отражающей поверхностью или слоистыми структурами. В некоторых случаях анализируют поляризационные свойства волны, прошедшей через среду. Тогда говорят об эллипсометрии пропускания. Однако чаще приходится иметь дело с волной, отраженной от поверхности образца; в этом случае говорят об отражательной эллипсометрии (рисунок 2.6). Спектральный диапазон, в котором используются идеи и принципы метода эллипсометрии очень широк и перекрывает область от микроволнового излучения (радиоволновая эллипсометрия) до мягкого рентгеновского (эллипсометрия синхротронного излучения). Однако, наиболее часто эллипсометрические исследования проводятся в спектральном диапазоне 220–1000 нм, что соответствует энергии фотона 1,2–6 эВ, (ближний инфракрасный, видимый и ближний ультрафиолетовый диапазоны)[16].

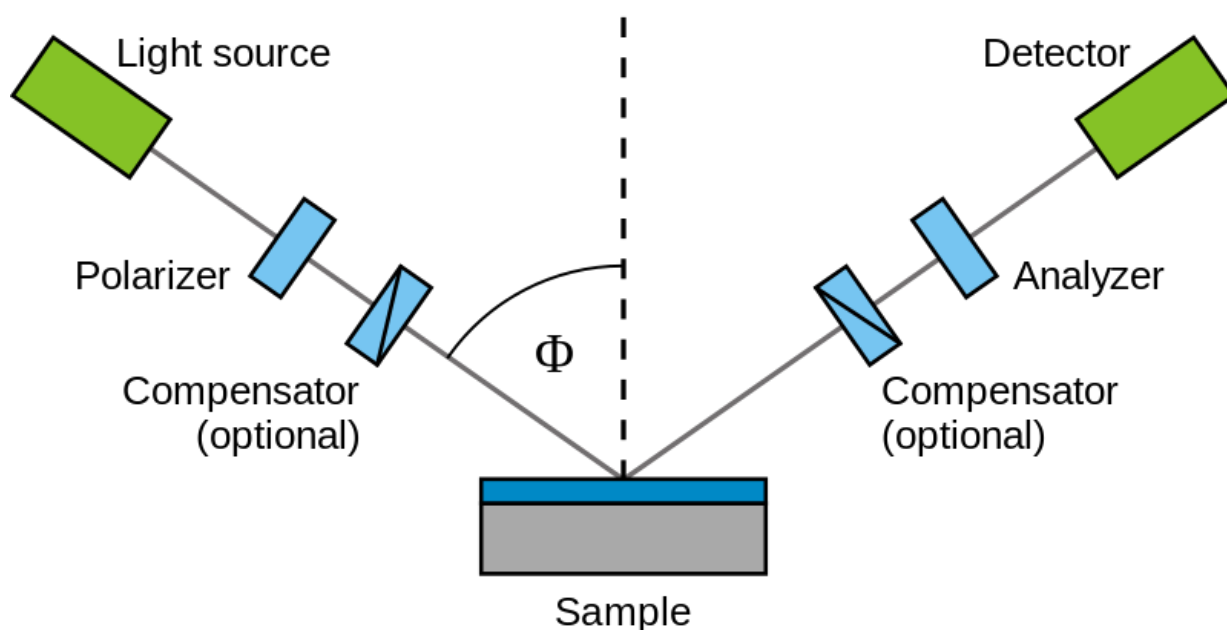


Рисунок 2.6. Схема проведения измерения методом отражательной эллипсометрии

Сущность метода состоит в измерении поляризации пучка света после его отражения от изучаемого объекта. Важным преимуществом метода является то, что измерения являются бесконтактными и неразрушающими объект. Сами измерения могут проводиться в различных условиях окружающей среды будь то вакуум или агрессивная среда. При этом точность этих измерений чрезвычайно высока. Эллипсометрия даёт ответы на вопросы об оптических свойствах объекта и толщине поверхностных слоёв, но с помощью этих характеристик можно косвенно определить как состав, так и структуру массивных образцов или тонких плёнок[17,18].

Методика определения толщин полученных пленок методом эллипсометрии.

Исследования толщин синтезированных пленок оксида тантала на поверхности кремния проводилось методом спектральной эллипсометрии на приборе Эллипс САГ 1891 в ресурсном центре «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Научного Парка СПбГУ. Измерение осуществлялось в 5–7 различных точках на поверхности образца в спектральном диапазоне 350–1050 нм и шагом 2 нм.

2.3 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Сканирующий электронный микроскоп — это прибор, предназначенный для получения увеличенного изображения объекта путем сканирования по нему сфокусированным пучком электронов и регистрации детектором сигналов, возникающих в результате взаимодействия электронов с веществом[19].

Схема сканирующего электронного (рисунок 2.7) микроскопа включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе. Необходимо помнить, что в воздухе электрон не сможет долететь от источника до образца, т.к. столкнется с молекулами воздуха на своем пути и непредсказуемо отклонится от своей траектории, поэтому вакуум в пушке, колонне и камере микроскопа является необходимым условием для работы микроскопа.

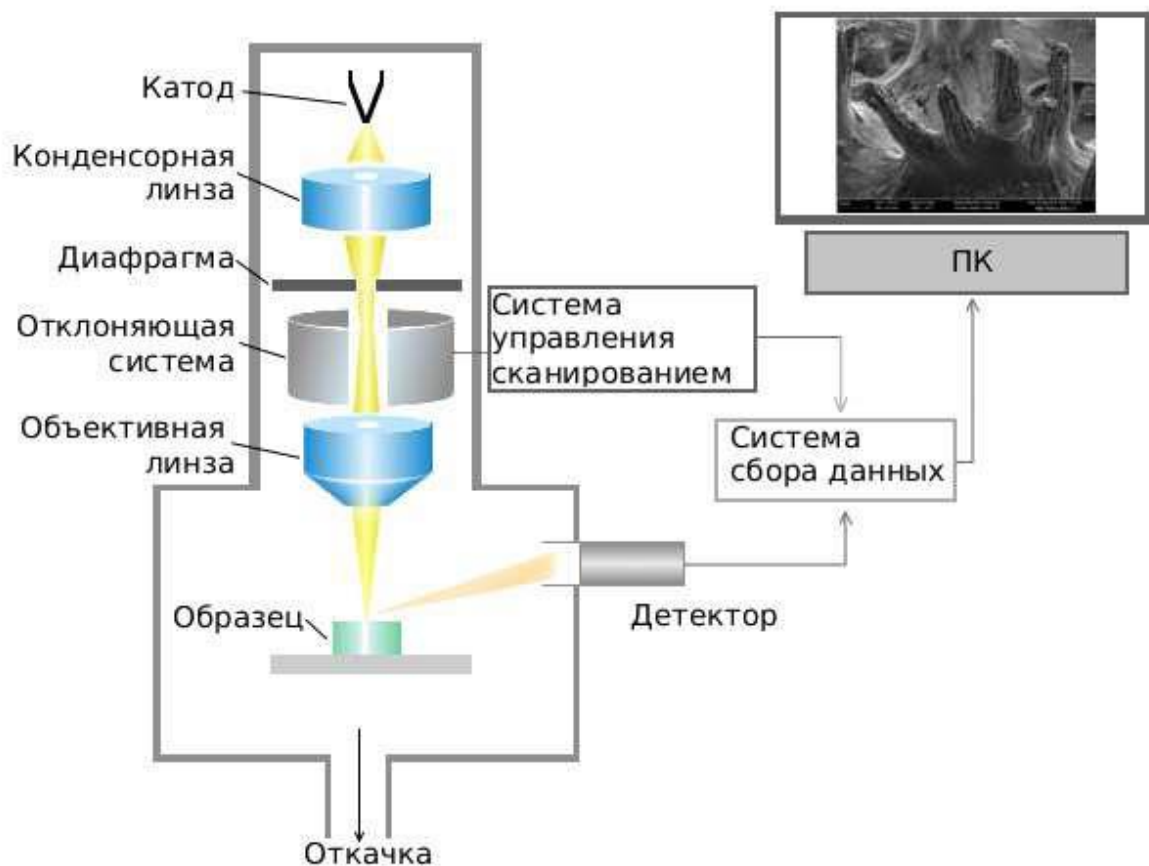


Рисунок 2.7. Схема сканирующего электронного микроскопа

Испускаемые катодом электроны, проходя через систему электронной оптики, фокусируются и ускоряются в направлении образца. В процессе сканирования сфокусированным пучком по поверхности образца происходит эмиссия вторичных электронов, которые регистрируются детектором. Таким образом, на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на образце и величине сигнала с детектора. При построении изображения каждой точке образца приписывается яркость пропорциональная величине сигнала, измеренного в момент, когда пучок находился в этой точке.

В основе работы источника электронов лежит явление эмиссии (испускания) электронов металлами в вакууме при высокой температуре или в сильном электрическом поле. Явление испускания электронов при нагреве носит название термоэлектронной эмиссии. Явление испускания электронов в

сильном электрическом поле носит название автоэлектронной (полевой) эмиссии. На практике используются как термоэмиссионные, так и автоэмиссионные источники (катоды)[20].

Система из источника и дополнительных электродов называется электронной пушкой. Вылетевшие электроны с помощью электрического поля ускоряются и направляются через оптическую систему на образец.

Колонна электронной оптики, как правило, состоит из конденсорной линзы, диафрагмы, отклоняющей системы и объективной линзы. В основе работы всех элементов электронной оптики лежит изменение траектории электронов под действием электрического или магнитного поля. В отличие от привычных стеклянных линз для видимого света, линзы для электронов представляют собой системы из электродов, к которым приложено напряжение, катушек, по которым течет ток. Изменяя величину напряжения или тока можно изменить фокусное расстояние (оптическую силу) линзы. Именно этот эффект используется при фокусировке электронного пучка на поверхности образца.

Отклоняющая система используется в первую очередь для сканирования пучком по поверхности образца и, как правило, позволяет выбрать произвольное направление сканирования, т.е. поворачивать изображение объекта, не поворачивая сам объект. Также отклоняющая система позволяет перемещать область сканирования по неподвижному образцу, что используется для небольших перемещений, когда точности механического смещения образца недостаточно.

Объективная линза используется для фокусировки электронного пучка на поверхность исследуемого образца.

Энергия электронов в пучке определяется разностью потенциалов, через которую они прошли, ускоряясь по направлению к образцу. Эта разность потенциалов называется ускоряющим напряжением. Электрон, ускоренный

разностью потенциалов 1кВ, приобретает энергию 1 кэВ. В большинстве современных СЭМ используется диапазон ускоряющих напряжений 1–30 кВ.

В результате взаимодействия ускоренных электронов с веществом происходит ряд процессов, которые приводят к выходу из исследуемого образца электронов или квантов электромагнитного излучения. Основными сигналами, которые регистрируются в сканирующем электронном микроскопе, являются вторичные электроны, отраженные электроны и рентгеновское излучение.

Ускоренные электроны пучка (первичные электроны) проникают в материал на глубину порядка нескольких микрометров, рассеиваясь. Глубина проникновения определяется энергией первичных электронов и плотностью материала, в котором они рассеиваются.

Количество вторичных электронов определяется углом падения пучка на поверхность, т.е. морфологией поверхности. Наклонные участки поверхности на изображении во вторичных электронах выглядят более светлыми, по сравнению с поверхностью перпендикулярной первичному пучку. Вблизи острых краев или углов образца наблюдается увеличение выхода вторичных электронов, связанное с возможностью выхода через несколько поверхностей (краевой эффект).

Отраженные электроны выходят с глубины порядка половины глубины проникновения первичного пучка, при этом размер области выхода в плоскости изображения существенно больше, что приводит к худшему разрешению, чем в случае вторичных электронов. Количество отраженных электронов определяется атомным номером и плотностью материала, а также морфологией поверхности в масштабе большем, чем размеры области выхода.

Рентгеновское излучение выходит практически из всей области взаимодействия, при этом часть рентгеновского излучения поглощается в материале. Спектр характеристического излучения представлен набором

линий, соответствующих переходам на внутренние оболочки атома. Значения энергии характеристических линий для разных химических элементов хорошо известны, и слабо зависят от химического соединения, что позволяет качественно анализировать элементный состав образца. Интенсивности характеристических линий определяются концентрацией атомов соответствующего химического элемента и используются для количественного анализа состава образца.

Для регистрации вторичных электронов, как правило, используется детектор Эверхарта-Торнли. Вторичные электроны, испускаемые образцом, затягиваются электрическим полем и, ускоряясь, попадают на люминофор, вызывая вспышки света, которые регистрируются фотоэлектронным умножителем (ФЭУ). Сигнал с ФЭУ усиливается и отцифровывается в уровни серого на изображении.

Отраженные электроны также попадают в детектор Эверхарта-Торнли, но в силу того, что отраженные электроны обладают большей энергией, они не затягиваются электрическим полем. В детектор попадают только такие отраженные электроны, которые вылетели из образца в направлении детектора. Детектор отраженных электронов представляет собой полупроводниковый диод, расположенный непосредственно над образцом. Попадая в полупроводник, отраженные электроны образуют электронно-дырочные пары, в результате чего возникает ток в цепи диода.

Существует два типа детекторов рентгеновского излучения: энергодисперсионный и волнодисперсионный. Энергодисперсионный детектор использует корпускулярные свойства излучения и представляет собой полупроводниковый диод. Попадание на диод кванта рентгеновского излучения приводит к генерации импульса тока, амплитуда которого пропорциональна энергии кванта. Число таких импульсов в единицу времени пропорционально интенсивности рентгеновского излучения. Волнодисперсионный детектор использует дифракцию рентгеновского

излучения на кристалле-анализаторе, с последующей регистрацией газовым пропорциональным счетчиком. В зависимости от угла ориентации кристалла на счетчик попадает рентгеновское излучение с определенной длиной волны.

Микрофотографии СЭМ поверхности полученных пленок оксида тантала на кремнии и стали были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Supra 40 VP в МРЦ "Нанотехнологии" Научного Парка СПбГУ в 5–7 точках и увеличением от 100 до 600 000. В качестве метода детектирования использовался In-Lens и SE, ускоряющее напряжение 10кВ.

2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Применение метода фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для позволяет получить детальную информацию об орбитальном и пространственном строении молекул изучаемых объектов. Наиболее важные характеристики, которые могут быть найдены при анализе данных РФЭС — это порядок следования уровней и значения энергий ионизации [21].

Суть метода РФЭС заключается в определении величины работы выхода $A_{\text{вых}}$ электрона по известной величине энергии ионизирующего излучения $h\nu$ и измеряемой в эксперименте кинетической энергии фотоэлектрона $E_{\text{кин}}$.

Метод РФЭС основан на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием характеристического рентгеновского излучения. РФЭС обладает рядом важнейших преимуществ:

1. Метод позволяет детектировать химические сдвиги, обусловленные различием в молекулярном окружении атомов и, как следствие, определять их химическое состояние. Таким образом, открывается широкий спектр возможностей химического анализа, позволяющего объяснить основные

закономерности формирования структур, отслеживая вариации фазового состава в нанообъектах и на гетерограницах;

2. Для метода РФЭС разработаны относительно простые процедуры количественного анализа, обеспечивающие экспрессное получение приемлемо точных результатов о содержании компонентов;

3. РФЭС является методом определения химического состояния поверхности и приповерхностных слоев, собирая аналитический сигнал с глубин до 3–8 монослоев, что в совокупности с ионным профилированием обеспечивает получение профилей распределения химического состава по глубине структур с разрешением 1–5 нм;

4. РФЭС отличается чистотой проведения исследований, т.к. необходимым условием проведения измерений для метода анализа поверхности является сверхвысокий вакуум, и давление остаточных газов в аналитической камере составляет $\sim 10^{-10}$ – 10^{-9} Торр[22].

Схема установки РФЭС представлена на рисунке 2.8. Рентгеновское излучение из трубки 1 попадает на образец 2, помещенный вблизи входной щели спектрометра, и выбивает электроны внутренних и валентных уровней. Выбитые электроны попадают в электронный спектрометр 3 высокого разрешения для определения их кинетической энергии и фокусировки. Затем сфокусированный монохроматический пучок электронов поступает в детектор электронов 4. В качестве защиты от магнитного поля Земли, установку помещают в специальную оболочку 5, не намагничивающуюся и не пропускающую внешнее магнитное поле[23].

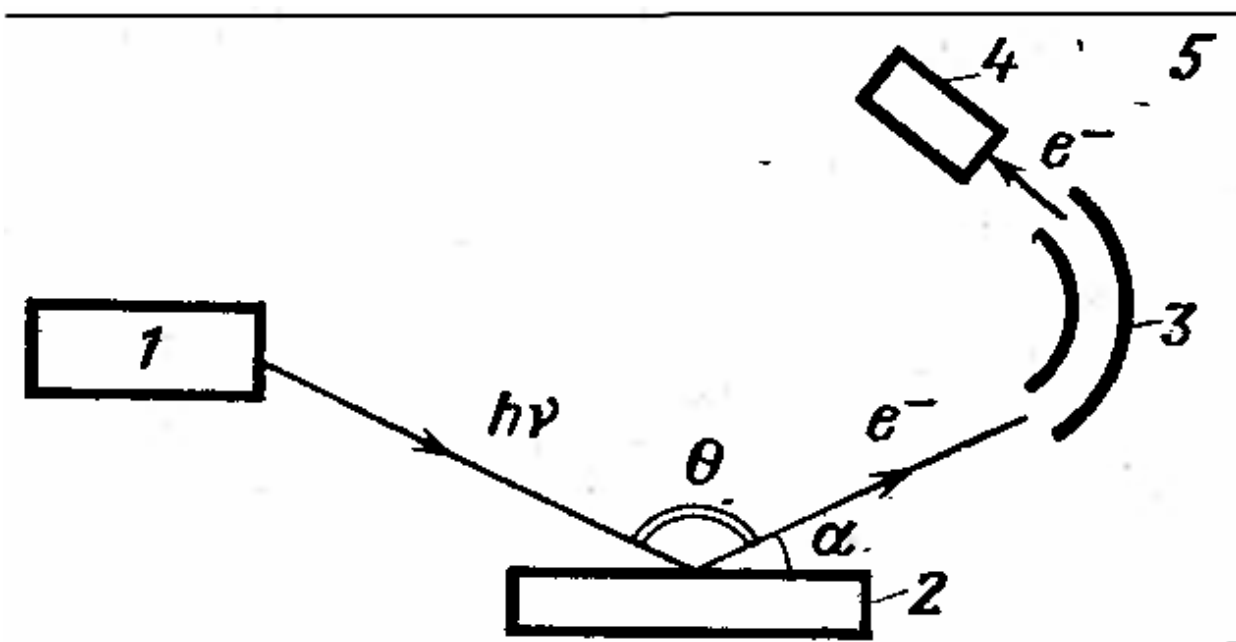


Рисунок 2.8. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 — рентгеновская трубка; 2 — образец; 3 — электронный монохроматор; 4 — детектор; 5 — защита от магнитного поля Земли.[23]

Химический состав образцов нанопленок оксида тантала, осажденного на кремнии, изучался с использованием спектрометра «Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi» в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного Парка СПбГУ. Образцы подвергались рентгеновскому облучению источника Al K α (1486,7 eV) при базовом давлении камеры около 7×10^{-8} Па. Стравливание слоев для профилирования проводилось ионами аргона с энергией 3кВ. Спектры высокого разрешения автоматически компенсировались относительно линии C1s при 284,8 эВ. Обработка спектров XPS проводилась с помощью ПО Origin 9.0.

2.5 Рентгенофазовый анализ

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Основным методом фазового анализа является метод порошка, который получил широкое распространение из-за его простоты и универсальности. Постепенное усовершенствование методики рентгенофазового анализа, улучшение конструкций рентгеновских камер и

рентгеновских установок, широкое распространение легкозаменяемых электронных отпаянных трубок привели к повсеместному внедрению рентгенофазового анализа в практику работы химических лабораторий[24].

Возможности метода[25]:

1. Идентификация твердой фазы.
2. Качественный и количественный фазовый состав.
3. Определение типа кристаллических структур.
4. Определение параметров элементарных ячеек.
5. Исследование строения твердых растворов.
6. Исследование диаграмм состояния "состав – свойство".
7. Изучение фазовых переходов (в том числе полиморфных).
8. Изучение структурных изменений при внешних воздействиях(термическое расширение и деформации).
9. Выявление реальной структуры (дефекты; текстура; атомная разупорядоченность; размер кристаллитов; толщина пленки).
10. Определение координат атомов, длин связей, валентных углов.
11. Изучение распределения электронной плотности и определение типа химической связи.

Прохождение рентгеновских лучей через вещество сопровождается разными видами взаимодействия, одним из которых является рассеяние рентгеновских лучей: вещество, которое подвергается действию рентгеновского излучения, испускает вторичное излучение, длина волны которого равна длине волны падающих лучей (когерентное рассеяние). Каждый изолированный атом рассеивает излучение равномерно во все стороны в виде концентрических сфер. Если падающая волна рентгеновского

излучения перпендикулярна атомному ряду, то все атомы ряда одновременно излучают электромагнитные колебания. Поскольку расстояние между атомами соизмеримо с длиной волны вторичного когерентного излучения, то кристалл может служить для него дифракционной решеткой. Энергия этого излучения рассеивается в разных направлениях с различной интенсивностью: по одним направлениям усиливается, по другим ослабляется и даже полностью гасится. Усиление колебаний происходит по тем направлениям, где разность хода рентгеновских лучей равна целому числу волн или четному числу полуволн. Это правило (условие интерференции) справедливо для любого излучения. В результате образуется серия плоских волн, которые распространяются в особых направлениях. Любая трехмерная решетка рассматривается как совокупность бесконечного числа параллельных атомных плоскостей, расположенных на равном расстоянии друг от друга. Отражение лучей будет происходить не только от внешней поверхности, а от всех атомных плоскостей, так как рентгеновский луч, в отличие от оптического излучения, проникает вглубь кристалла [26].

Методы съемки рентгенограмм делят на фотографические (с регистрацией рентгеновского излучения на фотопленку) и дифрактометрические. В первом случае дифракционная картина одновременно регистрируется на фотопленке и представляет собой ряд концентрических пар дужек (черных полос).

Дифрактометрические методы съемки рентгенограмм отличаются от фотографических тем, что дифракционная картина регистрируется последовательно во времени. В данном случае используется счетчик отраженных рентгеновских лучей, который перемещается по окружности таким образом, что угол дифракции θ при этом непрерывно изменяется. Для получения интенсивных рефлексов на рентгенодифрактограмме необходимо использовать фокусирующие методы съемки, при которых в достаточно узкую щель счетчика попадает рентгеновское излучение, отраженное от образца с

относительно большой поверхностью. При фокусировке по схеме Брэгга-Брентано, которая используется, например, в дифрактометре ДРОН - 3 (рисунок 2.9) образец плоский расположен в центре окружности I постоянного радиуса, по которой движется счетчик 5 и на которой находится рентгеновская трубка 2. При этом образец 4 вращается одновременно со счетчиком таким образом, чтобы поверхность образца все время была касательной к окружности фокусировки II, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счетчика. Это условие выполняется, если угловая скорость вращения счетчика в два раза превышает угловую скорость вращения образца. Следовательно, если образец поворачивается на угол θ , то угол поворота счетчика будет 2θ . Измерение углов поворота осуществляется с помощью гониометра.

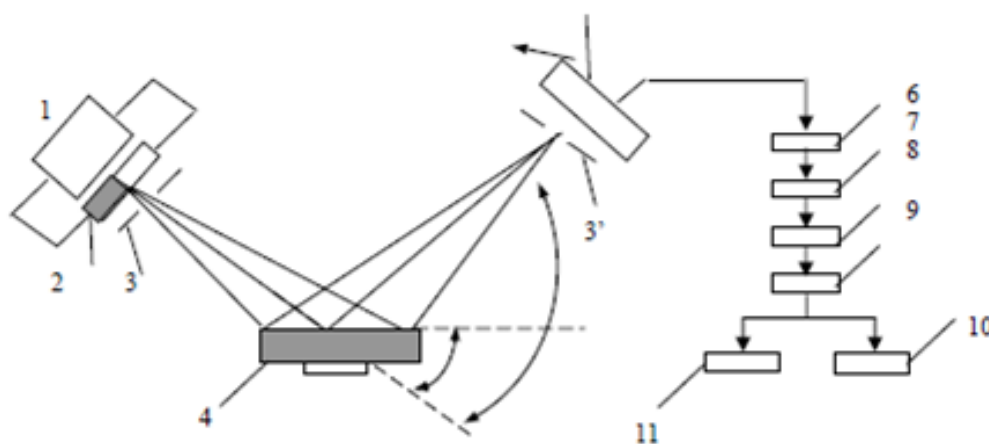


Рисунок 2.9. Схема дифрактометра : 1-источник высокого напряжения, 2-рентгеновская трубка, 3, 3'-диафрагмы, 4-образец, 5-счётчик квантов, 6-фотоэлектронный умножитель, 7-усилитель, 8-дискриминатор, 9-пересчётная схема, 10-самопишущее устройство, 11-интенсиметр.

Разность потенциалов между анодом и катодом рентгеновской трубки 2 создается генераторным устройством I. Рентгеновский луч, пройдя диафрагмы 3 и 3I, отразившись от образца 4, попадает в счетчик 5, где преобразуется в излучение видимой области. Световой сигнал в фотоэлектронном умножителе 6 преобразуется в электрический, усиливается в 7, дискриминатором 8

отделяются импульсы, не отвечающие характеристическому излучению. После дискриминатора импульсы регистрируются пересчетной схемой 9 и записывают самописцем 10 на диаграммную ленту. С помощью интенсиметра 11 фиксируется значение интенсивности отраженного рентгеновского излучения, пропорциональное количеству его квантов.

РФА проводили в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ на диффрактометре Bruker D8 DISCOVER CuK_α с использованием GID (grazing incidence diffraction) геометрии. Для расшифровки дифрактограмм использовалась картотека ICDD PDF. Полученные дифрактограммы обрабатывались с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

2.6 Рентгеновская рефлектометрия

Метод рентгеновской рефлектометрии основан на измерении отражательной способности рентгеновских лучей поверхностью материала вблизи критического угла полного внешнего отражения (ПВО) $\theta_{\text{ср}}$. Рентгеновское излучение ($\lambda \sim 1 \div 10 \text{ \AA}$) слабо взаимодействует со средой, а отличие диэлектрической проницаемости ϵ от 1 в этой области мало, вследствие чего излучение сравнительно глубоко проникает в среду. Отражение и рассеяние рентгеновских лучей, весьма чувствительны к изменениям структуры, линейные размеры которых сопоставимы с длиной волны излучения, как в плоскости исследуемого объекта (шероховатость поверхности), так и по нормали к поверхности (тонкие плёнки и переходные слои).

Рассеяние части рентгеновского излучения на шероховатостях приводит к падению интенсивности зеркально отражённого излучения. В условиях, когда достоверное измерение углового распределения рассеяния по каким-либо причинам невозможно, для анализа шероховатости поверхности

применяются подходы, устанавливающие связь между статистическими параметрами рельефа поверхности и её отражательной способностью[27].

Среди физических характеристик, которые можно определить методом рефлектометрии можно выделить возможность определения плотности поверхностных слоёв тонких плёнок и их толщины. Толщина плёнки определяется с помощью интерференции рентгеновских лучей, рассеянных в нижней и верхней границе плёнки. Из-за интерференции на интегральных кривых в области падения коэффициента отражения появляются максимумы и минимумы. Номер интерференционного максимума или минимума N связан с толщиной L такой зависимостью (1):

$$N = M + (2L/\lambda)(v_N^2 - v_{\text{exp}}^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где M – фазовая константа, v_N – угловое положение интерференционного максимума или минимума[25].

2.7 Циклическая вольтамперометрия

Электрохимические методы анализа — это методы качественного и количественного анализа веществ, находящихся в газообразном, жидком (в растворах и расплавах) или твердом состояниях, основанные на электрохимических явлениях в исследуемой среде или на границе соприкасающихся фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации[28].

Электролит с погруженными в него электродами находится в вольтамперометрической ячейке (рисунок 2.10), которая в простейшем случае содержит индикаторный электрод и во много раз превосходящий его по площади вспомогательный электрод. При этом плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала по сравнению с индикаторным электродом, и поэтому потенциал вспомогательного электрода можно считать постоянным. Для уменьшения сопротивления раствора в него добавляют индифферентный (фоновый) электролит. В этих условиях

напряжение между внешними концами электродов практически равно разности их потенциалов или, иначе говоря, потенциалу индикаторного электрода, измеренного относительно постоянного потенциала второго электрода.

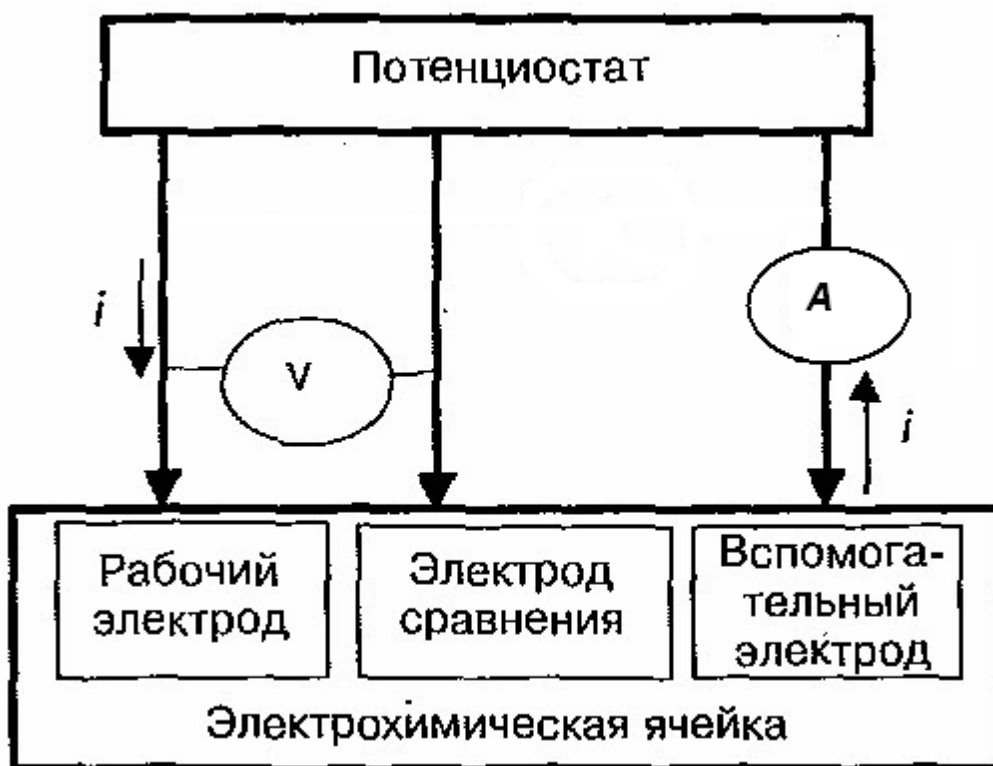


Рисунок 2.10. Схема трёхэлектродной ячейки

Таким образом, регистрируемое напряжение между электродами и ток во внешней цепи отражают электродные процессы на поверхности индикаторного электрода. При этом из-за малого падения напряжения транспорт электроактивного вещества в растворе происходит в основном за счет диффузии. Присутствие электроактивных частиц отражается на регистрируемой вольтамперной кривой в зависимости от способа ее получения в виде характерных ступеней (волн) или пиков. При этом их положение на оси потенциалов является показателем, позволяющим идентифицировать определяемые вещества, а высота несет информацию об их концентрации в растворе.

В вольтамперометрии в качестве электрического воздействия может использоваться либо заданный потенциал индикаторного электрода, изменяющийся во времени по некоторому закону $E(t)$, либо заданный ток $I(t)$. В первом случае аналитическим сигналом является ток, во втором – электродный потенциал.

Главная особенность метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) в том, что потенциал изменяется циклически, например, сначала происходит окисление исследуемого вещества, а затем его восстановление на поверхности твердого электрода. Таким образом, происходит циклическое изменение состояния исследуемого вещества. Графическим отображением происходящих на рабочем электроде электрохимических реакций является циклическая вольтамперограмма, которая состоит из двух ветвей: анодной и катодной[29].

В классическом ЦВА анализе, используя электролитическую ячейку с поляризуемым микроэлектродом и неполяризуемым электродом сравнения, получают вольтамперные кривые, позволяющие судить о составе раствора электролита, о природе электродных процессов. Причем исследуется состояние границы раздела электрод–раствор только одного электрода. Меняя потенциал электрода и регистрируя ток, получают статическую вольтамперную кривую. В момент изменения тока скорость изменения потенциала равна нулю. Ток регистрируют микроамперметром или гальванометром.

Глава 3. Обсуждение полученных результатов

3.1 Определение оптимальных условий синтеза плёнок Ta-O

Для определения оптимальных условий роста оксида тантала было изучено влияние температуры испарителя $Ta(OEt)_5$, времени его напуска, продувки и температуры реактора на величину прироста за цикл АСО.

При температурах испарителя от 70 °С до 110 °С наблюдался очень низкий прирост за цикл (менее 0,01 нм), что свидетельствует о недостаточной температуре испарителя для того, чтобы в реактор поступало необходимое количество реагента (рисунок 3.1). При температурах 160 °С и 190 °С средний прирост за цикл возрастает до 0,043–0,049 нм и полученная зависимость выходит на насыщение. Таким образом для проведения синтеза оксида тантала необходимо нагревать испаритель не менее, чем до 190°С.

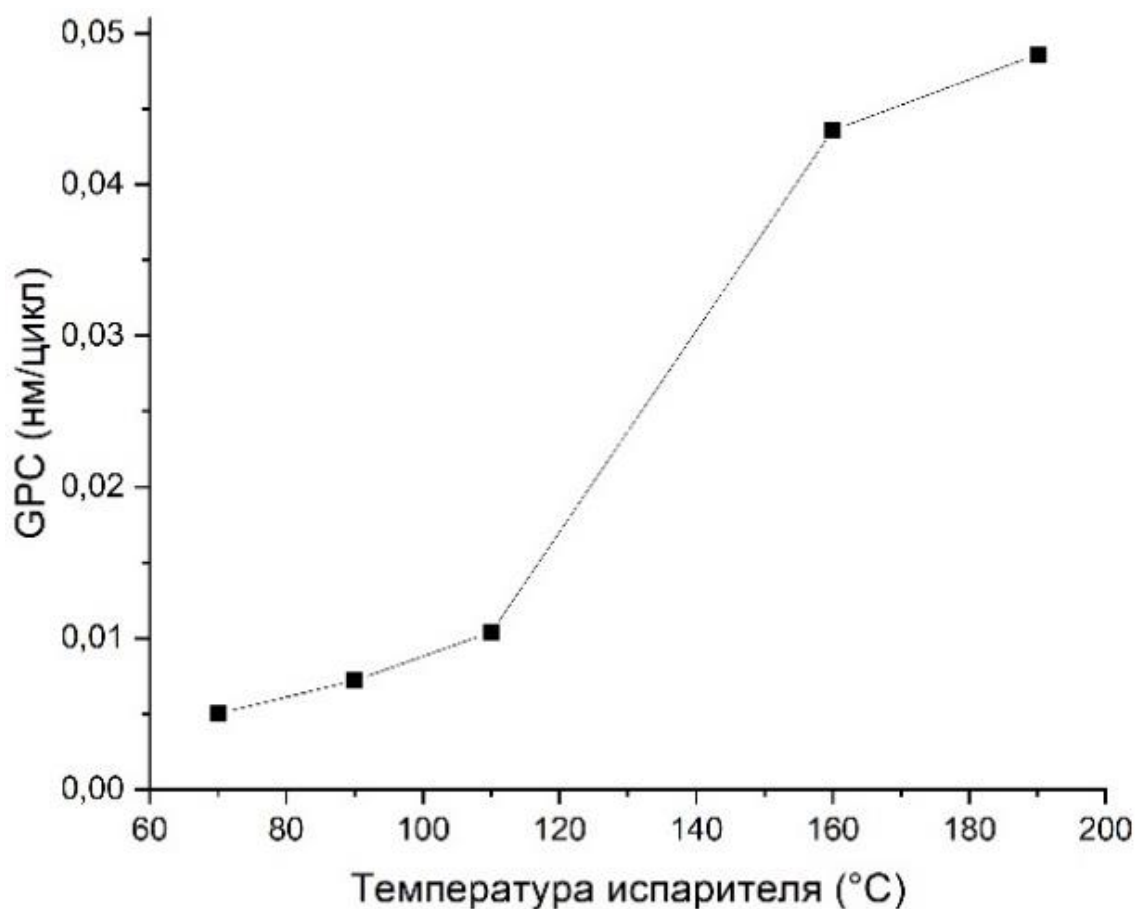


Рисунок 3.1. Изменение среднего прироста за цикл от температуры испарителя (время напуска $Ta(OEt)_5$ - 1 секунда, продувка 5 секунд, температура реактора 300 °С)

Для определения времени напуска реагента, которое требуется для достижения, насыщения были изучены зависимости среднего прироста за цикл от времени напуска $Ta(OEt)_5$. Эксперименты проводились при постоянной температуре реактора $300^\circ C$ и временах продувки (после напуска $Ta(OEt)_5$ 5 секунд, после обработки плазмой - 15 секунд). При увеличении продолжительности пульса до 1,0–1,5 секунд значение среднего прироста за цикл возрастает до 0,049 нм и в течение этого времени пульса является постоянным (рисунок 3.2). Дальнейшее увеличение до 2 секунд приводило к небольшому снижению среднего прироста за цикл. Таким образом наибольшее насыщение парами прекурсора подложки в условиях синтеза удается достичь при продолжительности напуска $Ta(OEt)_5$ около 1,0–1,5 секунд.

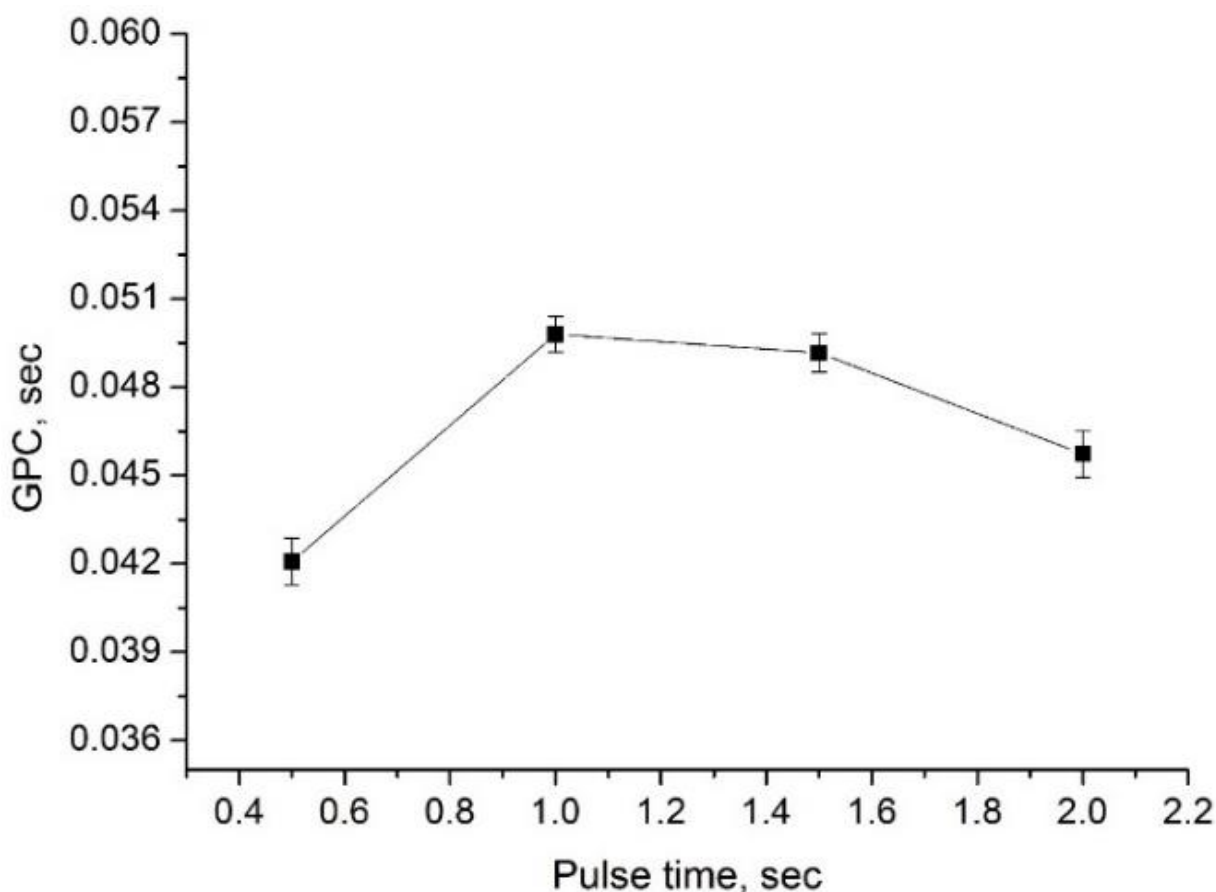


Рисунок 3.2. Изменение прироста за цикл при увеличении времени напуска $Ta(OEt)_5$ (продувка 5 секунд, температура испарителя и реактора - $190^\circ C$ и $300^\circ C$).

Для определения влияния времени продувки на средний прирост за цикл, были изучены значения среднего прироста за цикл для времени напуска $Ta(OEt)_5$ 1,0 и 1,5 секунд с различной продолжительностью продувки: 5, 10, 15 секунд (рисунок 3.3). Прирост за цикл практически не изменяется при увеличении времени продувки до 10 и 15 секунд. Таким образом 5 секунд продувки достаточно для удаления избытка исходного реагента и продуктов реакции.

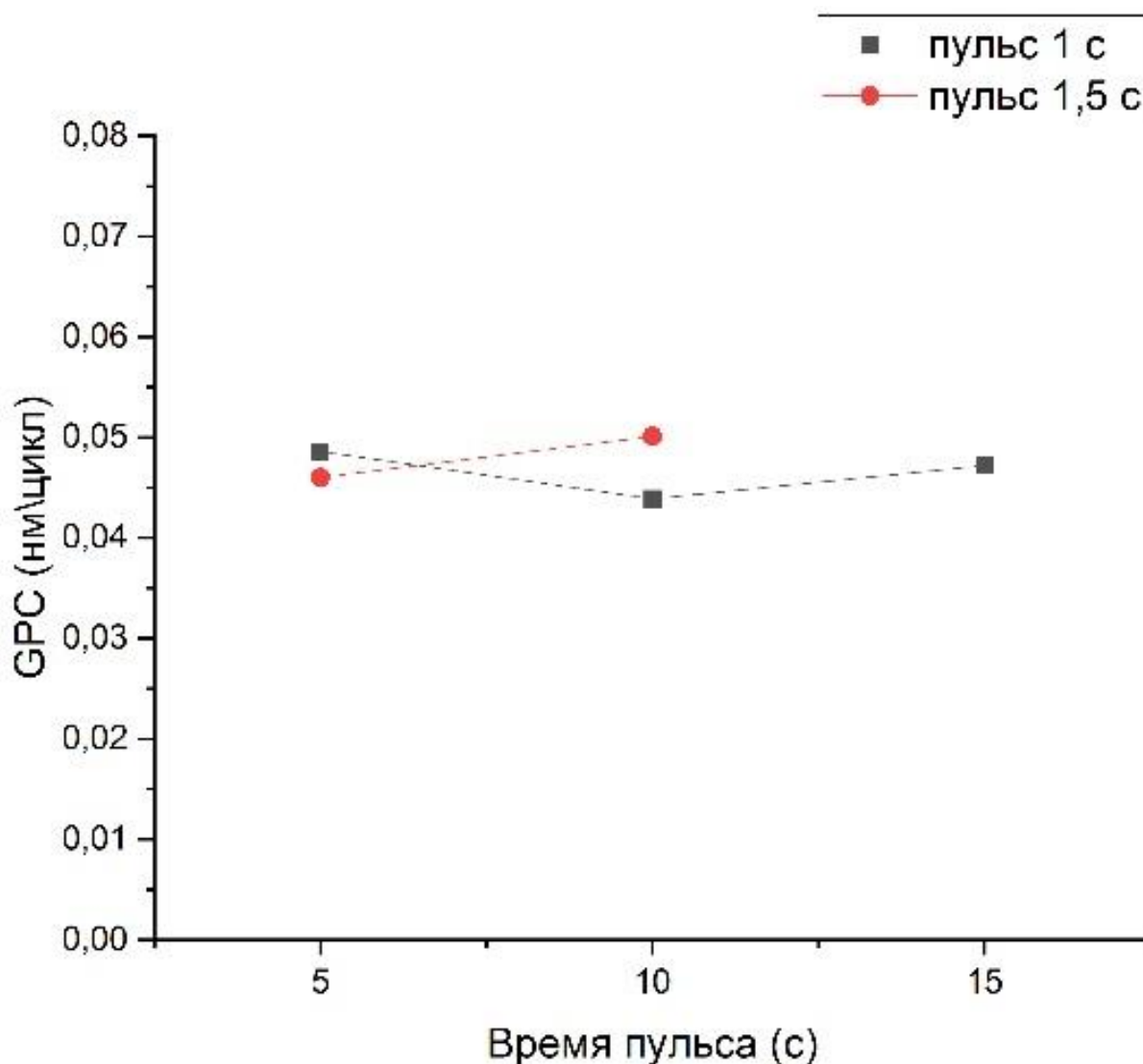


Рисунок 3.3. Изменение прироста за цикл от времени продувки реактора для напусков $Ta(OEt)_5$ 1,0 и 1,5 секунд (температура испарителя и реактора - 190 °C и 300 °C)

Для определения температурного окна синтеза были изучены зависимости среднего прироста за цикл от температуры реактора (рисунок

3.4). При повышении температуры реактора от 225°C до 350°C значение среднего прироста за цикл уменьшается от 0,055 до 0.047 нм. Было установлено, что наибольший прирост за цикл наблюдался при 225°C и составлял 0,055 нм. Высокое значение среднего прироста за цикл вероятно обусловлено конденсацией прекурсора на поверхности подложки из-за относительно невысокой температуры реактора [30], а также небольшой разницы между температурой в испарителе Ta(OEt)₅ и реакторе. В диапазоне температур 250-300°C значения среднего прироста за цикл понижаются до 0,049–0,050 нм, но остаются постоянными. При повышении температуры прирост за цикл снижается, что может быть вызвано снижением количества функциональных групп на поверхности подложки.

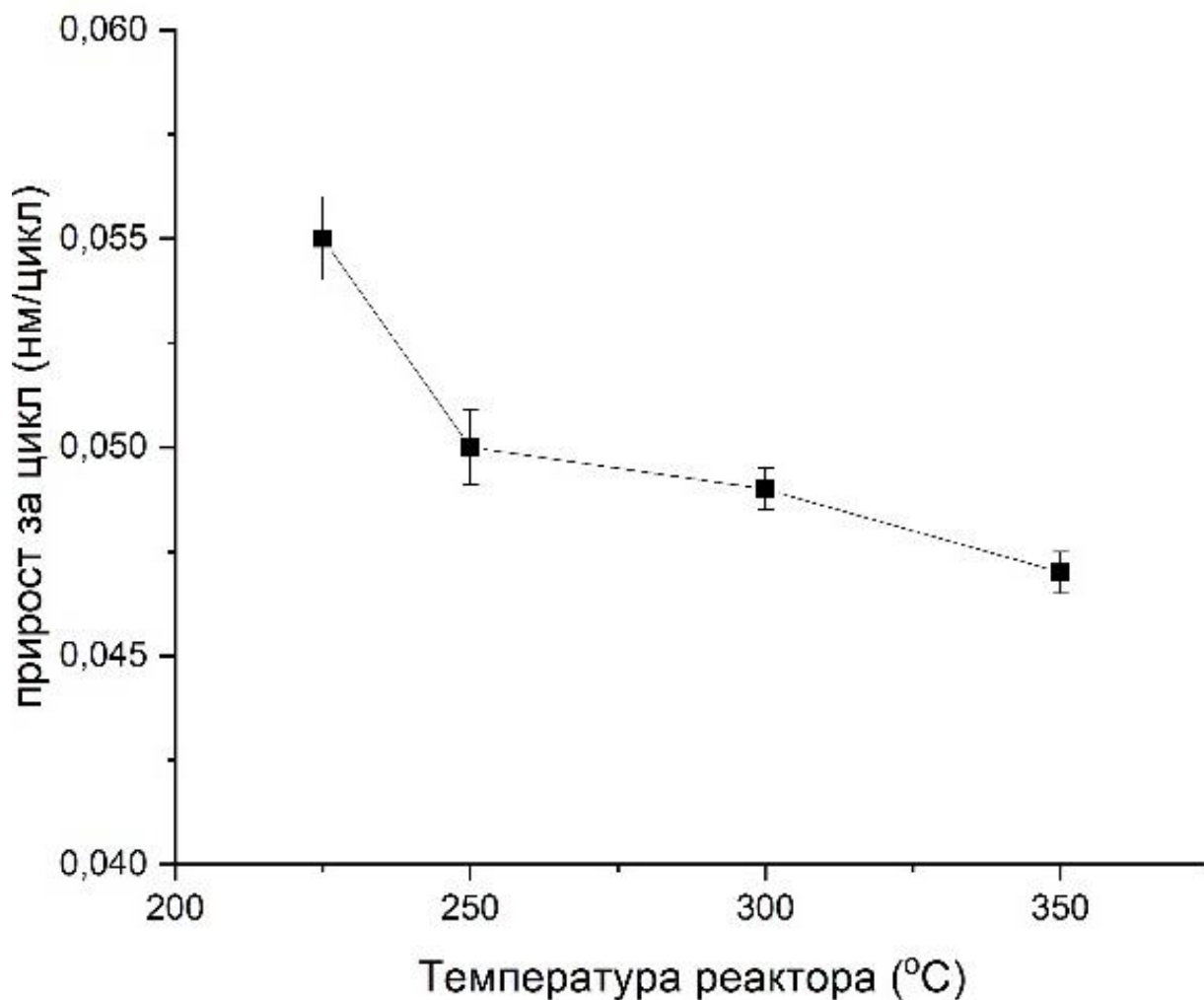


Рисунок 3.4. Изменение среднего прироста за цикл от температуры реактора (напуск Ta(OEt)₅ - 1 секунда, продувка 5 секунд)

Ввиду постоянной скорости роста (0,049–0,050 нм/цикл) интервал в диапазоне температур 250-300°C можно рассматривать как «окно синтеза» для процессов АСО с использованием Ta(OEt)₅ и кислородной плазмы. Линейная зависимость толщины слоя оксида тантала от количества циклов АСО свидетельствует об отсутствии нуклеационных эффектов роста и о возможности прецизионного контроля толщины пленки (рисунок 3.5). Полученные значения прироста за цикл меньше, чем полученные в работе (0,075 нм/цикл)[11], где в качестве реагента использовались Ta(OEt)₅ и кислородная плазма, однако очень близки к значениям прироста за цикл (0,049 нм/цикл), полученного при использовании воды в качестве сорреагента при температуре 300°C (приложение 1). Несоответствие между экспериментальными и литературными данными, вероятно, обусловлено конструктивными различиями используемых установок, методик измерения толщины и полученные значения прироста за цикл при использовании Ta(OEt)₅ значительно отличаются для работ, выполненных различными авторами.

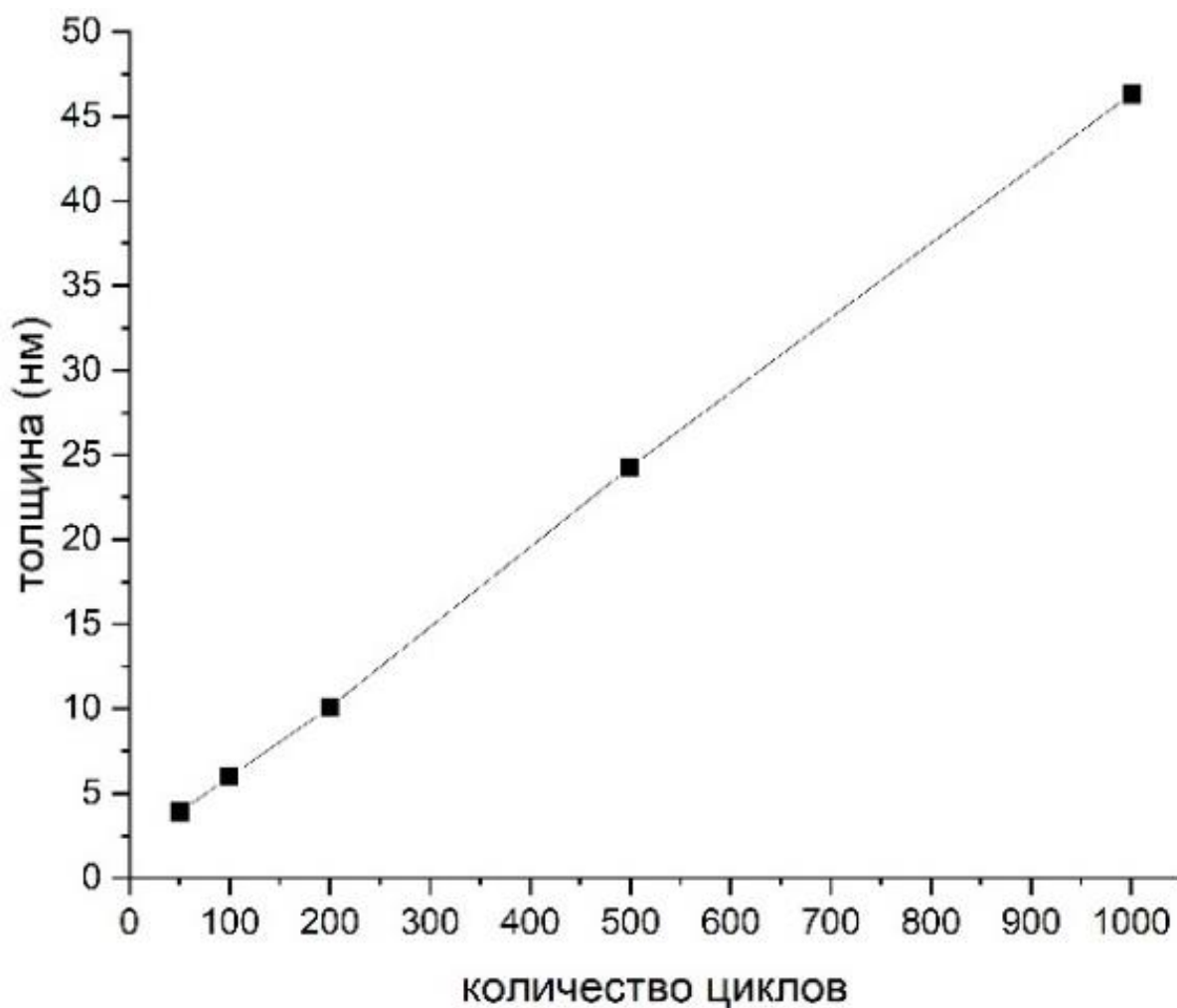


Рисунок 3.5. Изменение толщины пленки Ta-O от количества циклов (напуск Ta(OEt)₅ - 1 секунда, продувка 5 секунд, температура испарителя и реактора - 190 °С и 300 °С).

3.2 Исследование морфологии плёнок Ta-O

Согласно полученным микрофотографиям, СЭМ нанесенные на пластины кремния плёнки оксида тантала были гладкие и однородные, без видимых дефектов (рисунок 3.6). Поверхность покрытий, нанесенных на стальные подложки, характеризуются наличием плотно расположенных частиц размером от нескольких десятков до приблизительно одной сотни нанометров (рисунок 3.7).

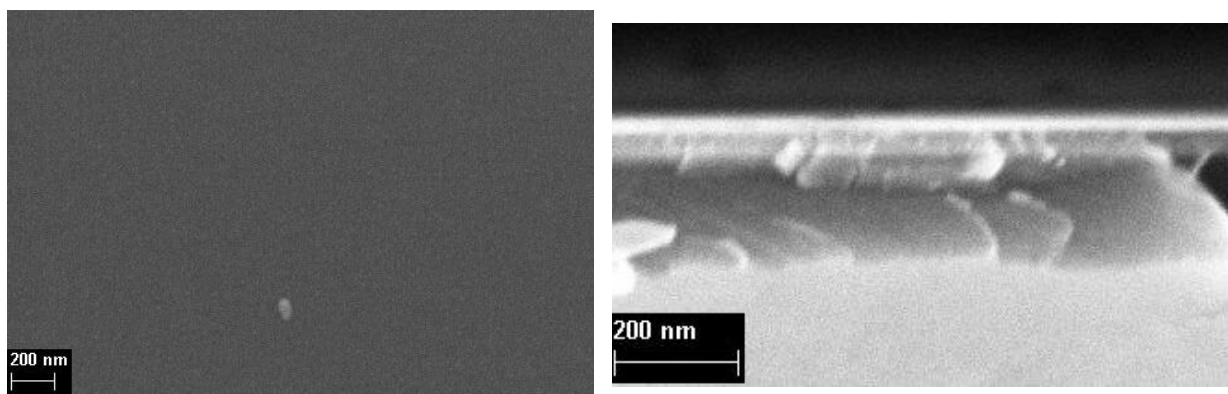


Рисунок 3.6. СЭМ поверхности и скола образца оксида тантала при 300°C на кремниевой подложке с использованием 1000 циклов АСО.

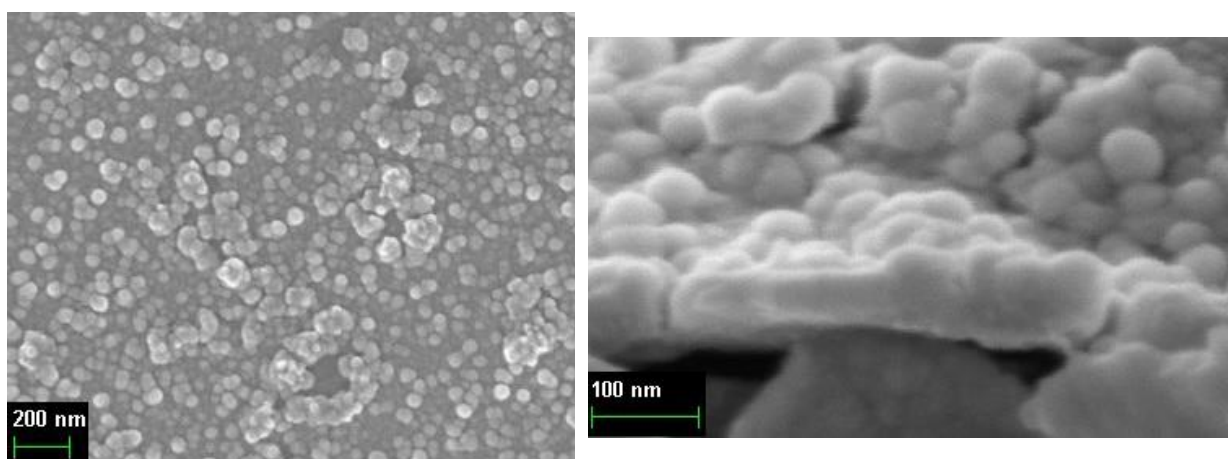


Рисунок 3.7. СЭМ поверхности и скола образца оксида тантала при 300°C на стальной подложке с использованием 1000 циклов АСО.

3.3 Исследование химического состава плёнок Ta-O

Для определения химического состава полученных образцов был проведен РСМА анализ, который показал, что в пленке с толщиной 46,3 нм, полученной при 300°C соотношение атомных концентраций Ta:O составляет примерно 1:2,7. Наблюдаемое соотношение свидетельствует об образовании в ходе синтеза оксида тантала (V). Ввиду того, что для осаждения применяли $Ta(OEt)_5$, можно заключить, что в ходе синтеза восстановление тантала не происходит. Небольшое превышение атомной концентрации кислорода над характерным для Ta_2O_5 может быть обусловлено присутствием естественного оксидного слоя на поверхности кремниевой подложки.

Снижение энергии возбуждающего излучения при рентгеноспектральном микроанализе позволяет уменьшить глубину анализируемой области. Учитывая малую толщину анализируемых покрытий (3,9–46,3 нм) для исследования образцов было выбрано минимальное ускоряющее напряжение, равное 3 кВ. Отчетливый сигнал от тантала виден даже на РСМА спектре образца с толщиной покрытия равным 3,9 нм (рисунок 3.8). По мере увеличения толщины плёнки основной пик тантала (М-серии) смещается в низкоэнергетическую сторону из-за уменьшения влияния кремниевой подложки. Также растёт интенсивность пиков, проявляющихся в областях спектра – 1,335 и 1,96 кэВ и снижается интенсивность максимумов, соответствующих атомам кремния.

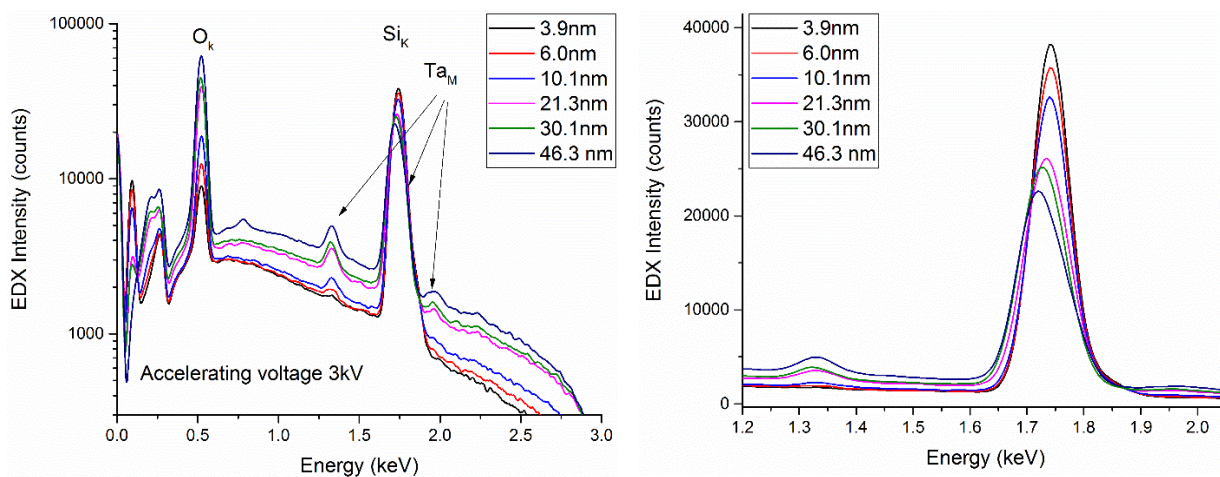


Рисунок 3.8. РСМА спектры образцов оксида тантала различной толщины, осажденные на кремнии до и после вычета базовой линии

Для детального изучения химического состава образец оксида тантала, полученный при температуре реактора 300 °С в течение 500 циклов, был исследован методом РФЭС. Была исследована как поверхность образцов, так и объем покрытия после стравливания поверхностного слоя ионами аргона. На поверхности образца были обнаружены тантал, кислород и углерод (таблица 3.3). После стравливания поверхностного слоя углерод исчезает, что свидетельствует об отсутствии углерода в объеме покрытия. Источником обнаруженного на поверхности углерода является загрязнение поверхности

органическими и неорганическими углеродными соединениями, адсорбирующимися из воздуха.

Таблица 2. Атомные соотношения элементов до и после травления согласно данным РФЭС

Спектр	До травления	После травления
	ат. %	ат. %
O1s	52,46	48,89
Ta4f	20,64	51,11
C1s	26,90	0

Исходя из положения и формы пика уровня C1s, углерод на поверхности образца находится преимущественно в состоянии C-C, C-H (рисунок 3.9). Кроме того, в небольшом количестве содержится C-OH. Соединения со связями C=O, COOH и карбонаты на поверхности отсутствуют. На спектрах O1s поверхности наблюдается интенсивный пик, соответствующий Ta₂O₅ и небольшое плечо, соответствующее по своему положению соединениям со связями C-O, C=O. Данный пик смещается в сторону больших энергий при травлении. Исходя из того, что в травленном образце не обнаружен углерод и в нем не может содержаться кислородсодержащих фаз C-O и C=O, то смещение вызвано восстановлением Ta₂O₅ до промежуточных оксидных фаз TaO_x. Согласно РФЭС спектрам уровня Ta4f на поверхности образца находится Ta₂O₅. После травления пики смещаются в область меньших энергий и их максимумы соответствуют соединению TaO. Исходя из того, что по данным РСМА объем пленки состоит из Ta₂O₅, то вероятно TaO образовался в результате восстановления Ta⁵⁺ при бомбардировке ионами аргона.

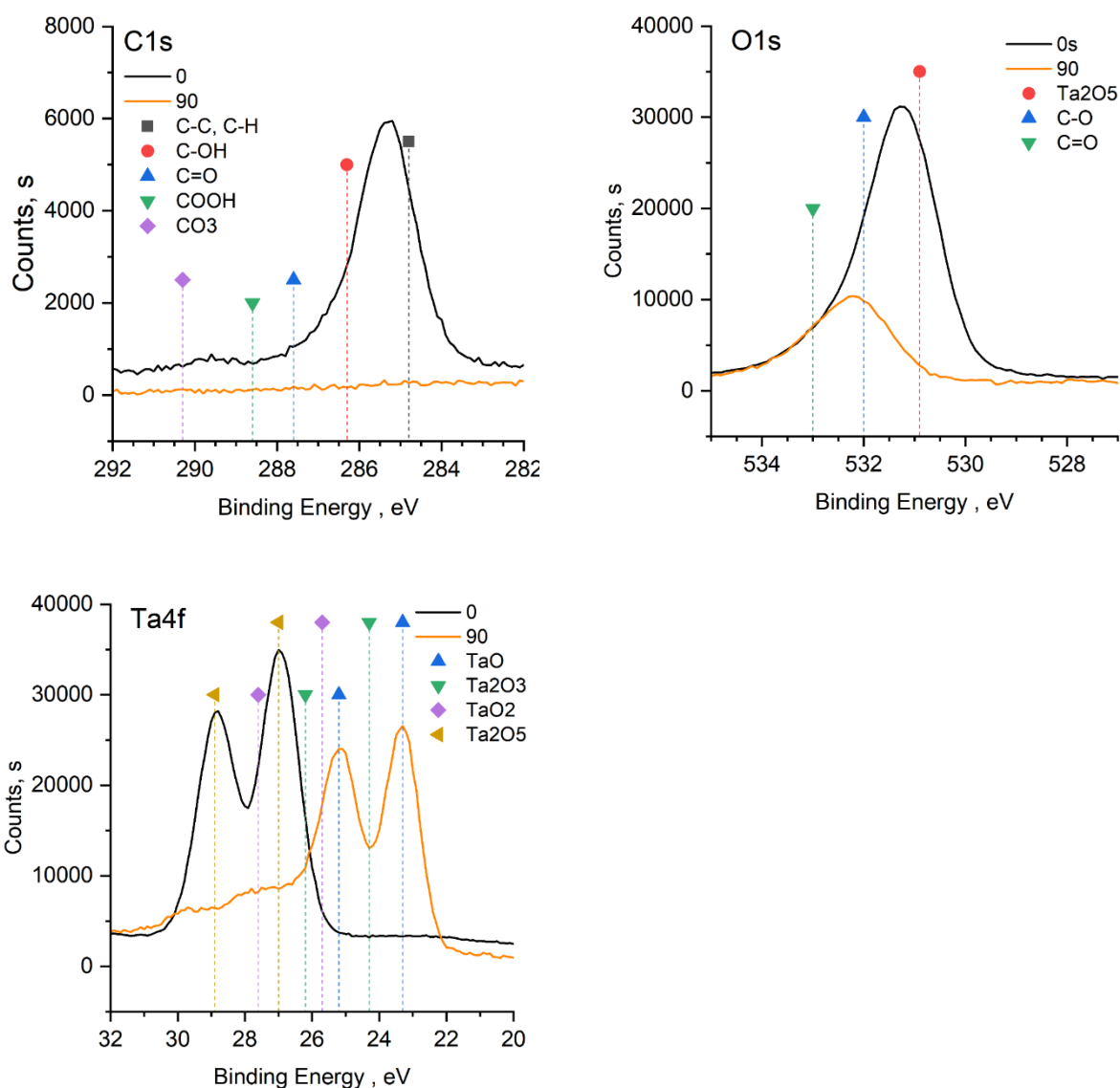


Рисунок 3.9. РФЭС спектры уровней C1s, O1s и Ta4f для образца полученного при 300°C после 1000 циклов АСО.

3.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что полученные пленки рентгеноаморфны (рисунок 3.10). В области от 20 до 40° 2θ заметно диффузное гало, что является признаком начала кристаллизации фазы оксида тантала. После отжига при 800°C в течение 15 минут на дифрактограмме появились интенсивные пики на 23, 29, 37.5, 51 и 56°, соответствующие кристаллической фазе Ta₂O₅.

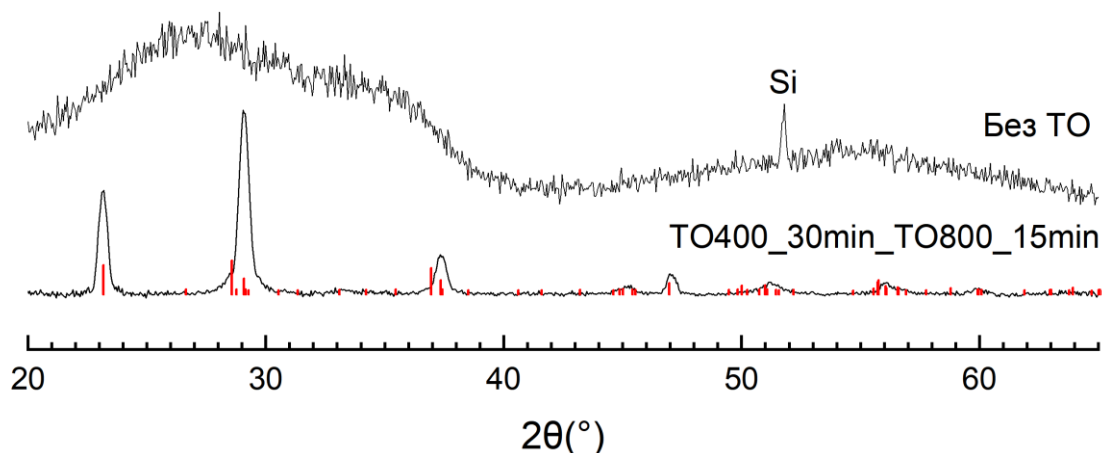
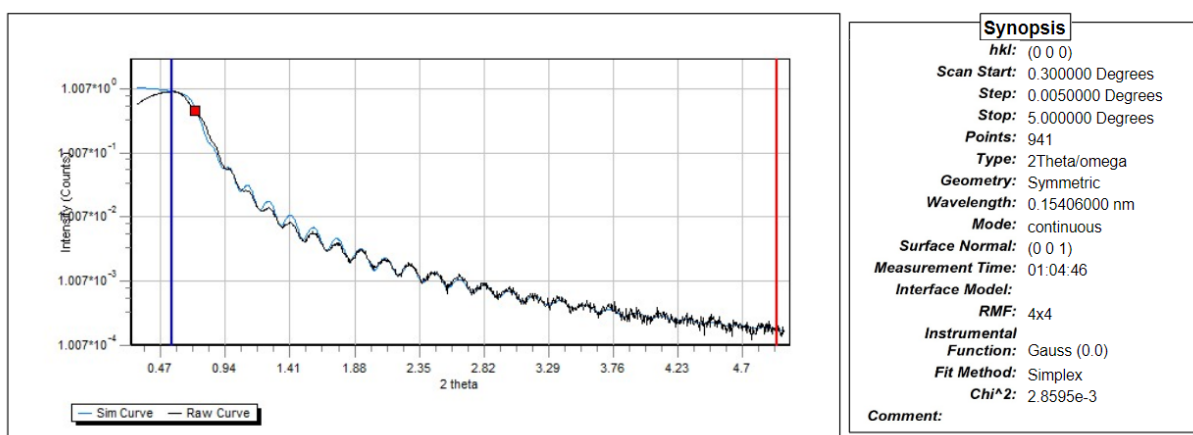


Рисунок 3.10. Рентгенофазовый анализ пленок оксида тантала до и после термообработки при 800°C в течение 15 минут

3.5 Рентгеновская рефлектометрия

Рентгеновская рефлектометрия образца до термообработки (рисунок 3.11) показала, что значения плотности пленки 7,98 г/см³ близки к теоретической плотности Ta₂O₅ 8,18 г/см³. Согласно данным анализа данных рефлектометрии пленки обладают низкой шероховатостью, что также подтверждается микрофотографиями СЭМ. Толщина пленки составила 46,8 нм, что очень близко к данным полученным эллипсометрией – 46,3 нм.



Sample									
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Profile	Grading	Density T	Density B
1	1	Ta2O5	density	46.8278	0.0010	Sinusoidal	10	7.98235	7.60338
SUB	1	Si	density	0.0000	0.6257	No Gradient	0	2.32910	2.32910

Рисунок 3.11. Данные рентгеновской рефлектометрии образца полученного при 300°C на поверхности кремния после 1000 циклов АСО.

3.6 Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) была проведена для образцов аморфного оксида тантала (V) полученного при 300°C после 500 циклов АСО на стальных подложках . Результаты 5 циклов ЦВА представлены на рисунке 3.12.

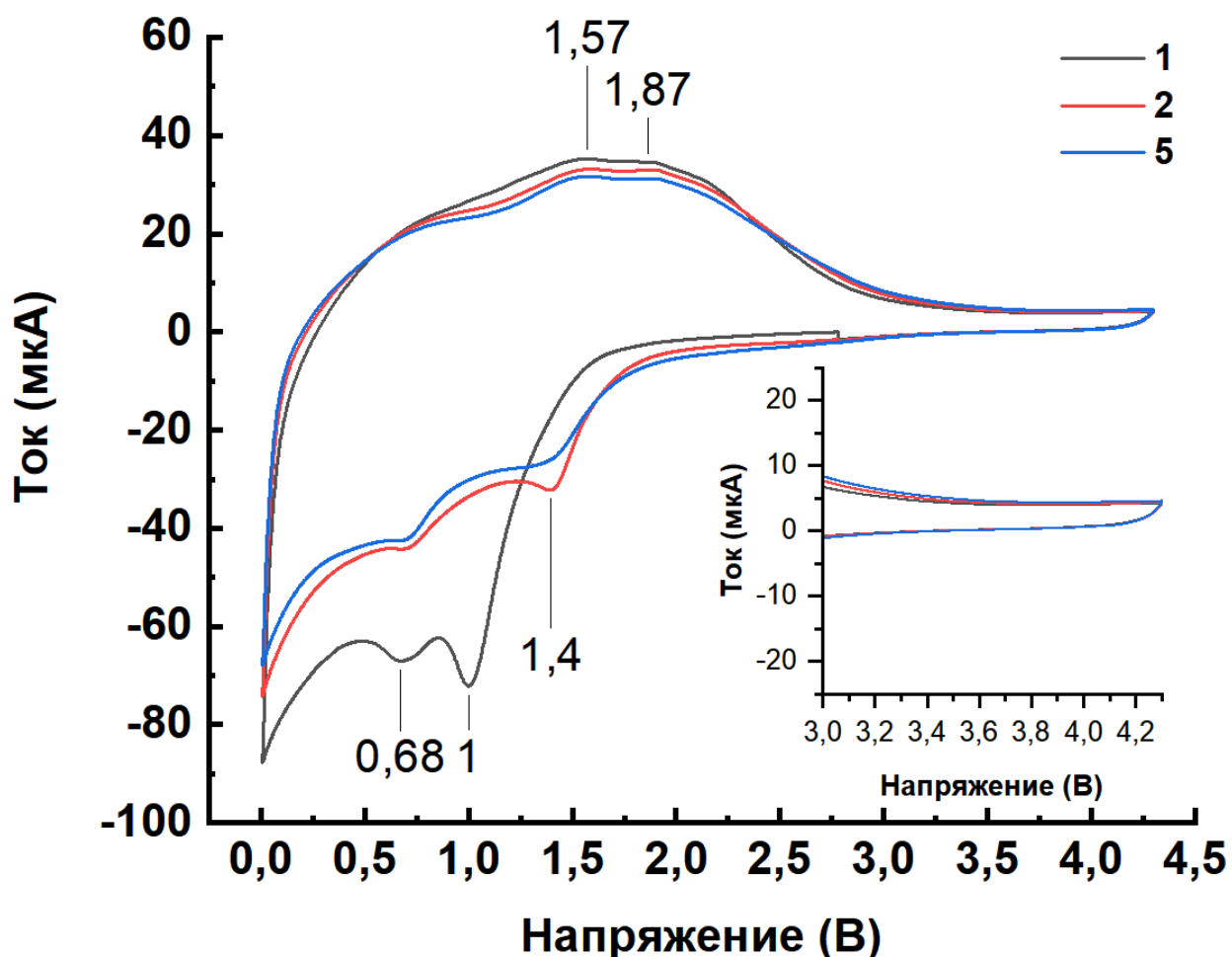


Рисунок 3.12. ЦВА покрытий системы Та-О в окне потенциалов 0,1–4,3 В.

На ЦВА кривых анодной области (3,0–0,1 В) имеются усиления тока, которые, скорее всего, связаны с образованием плёнки SEI [31]. В катодной области потенциалов (3,0–4,3 В) усилений тока не наблюдается. Таким образом, исследуемые покрытия не вносят вклад в электрохимическую емкость в катодной области потенциалов и имеют перспективы использования в качестве материала твердого электролита[32].

Заключение

В результате проведенного исследования по изучению влияния температуры испарителя емкости с реагентом - $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, времени его напуска, продувки и температуры реактора на величину прироста за цикл были определены оптимальные условия получения нанопленок оксида тантала методом АСО. Результаты показали, что для достижения насыщения поверхности подложки парами $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ необходима температура испарителя не менее 190°C и время напуска в пределах 1–1.5 секунд. 5 секунд продувки достаточно для удаления избытка реагента и продуктов реакции. Температурное окно синтеза находится в интервале $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

Исследование полученных нанопленок современными методами физико-химического анализа показало, что в составе пленок отсутствуют непрореагировавшие углеродсодержащие остатки прекурсора $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, а стехиометрическое соотношение тантала и кислорода близко к Ta_2O_5 . По морфологии полученные наноплёнки однородны, отличаются низкой шероховатостью, а по плотности ($7,98 \text{ г/см}^3$) близки массивному оксиду тантала (V) - $8,18 \text{ г/см}^3$. Полученные при 300°C нанопленки толщиной 46–47 нм рентгеноаморфные, однако при отжиге при 800°C происходит их кристаллизация с образованием фазы Ta_2O_5 .

Анализ полученных циклических вольтамперограмм нанопленок осажденных на стальных подложках показал, что покрытия не вносят вклад в электрохимическую емкость в катодной области потенциалов и имеют перспективы использования в качестве материала твердого электролита литий-ионных аккумуляторов.

Список используемых источников

1. Malygin A.A. et al. From V. B. Aleskovskii's "framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition // Chem. Vap. Depos. 2015. Vol. 21, № 10–12. P. 216–240.
2. Sveshnikova G., Kol'tsov S., Aleskovskii V. Overview of early publications on Atomic Layer Deposition // J. Appl. Chem. USSR. 1967. Vol. 40. P. 2644–2646.
3. Puurunen R.L. This document is downloaded from the Digital Open Access Repository of VTT Title Author (s) Citation Date URL Rights Surface chemistry of atomic layer deposition : a case study for the trimethylaluminum / water process Copyright © 2005 American Institut // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 97, № 12. 121301-121301–52 p.
4. Miikkulainen V. et al. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113, № 2.
5. Maximov M. et al. Atomic layer deposition of lithium-nickel-silicon oxide cathode material for thin-film lithium-ion batteries // Energies. 2020. Vol. 13, № 9.
6. Piallat F.
https://www.researchgate.net/publication/295121848_Plasma_assisted_chemical_deposition_CVDALD_and_integration_of_TiAlN_and-TaAlN_for_sub-20_nm_metal_gate [Electronic resource] // Plasma assisted chemical deposition (CVD/ALD) and integration of Ti(Al)N and Ta(Al)N for sub-20 nm metal gate. 2014. Vol. 210.
7. Piallat F. et al. Evaluation of plasma parameters on PEALD deposited TaCN // Microelectron. Eng. Elsevier B.V., 2013. Vol. 107. P. 156–160.

8. Provine J.
https://snfexfab.stanford.edu/sites/g/files/sbiybj8726/f/sections/displayfiles/ald_tutorial_2012-11-01_su_intro.pdf [Electronic resource] // Principles of Atomic Layer Deposition. 2010. Vol. 27.
9. Chemicals Strem. https://www.strem.com/catalog/v/93-7303/69/tantalum_6074-84-6 [Electronic resource] // Safety Data Sheet according to OSHA HCS. 2020. P. 1–9.
10. Kariniemi M. et al. Conformality of remote plasma-enhanced atomic layer deposition processes: An experimental study // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2012. Vol. 30, № 1. P. 01A115.
11. Song H.J., Lee C.S., Kang S.W. Increment of the dielectric constant of Ta₂O₅ thin films by retarding interface oxide growth on Si substrates // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. Vol. 4, № 7. P. 13–14.
12. Pfeiffer K. et al. Antireflection coatings for strongly curved glass lenses by atomic layer deposition // Coatings. 2017. Vol. 7, № 8. P. 1–12.
13. Sønsteby H.H., Nilsen O., Fjellvåg H. Atomic layer deposition of (K,Na)(Nb,Ta)O₃ thin films // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2016. Vol. 34, № 4. P. 041508.
14. Liu J. et al. Atomic layer deposition of lithium tantalate solid-state electrolytes // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 39. P. 20260–20267.
15. Picosun Oy. <https://www.picosun.ru/media/brochures/> [Electronic resource] // ALD R200 руководство по эксплуатации, технической поддержке и технике безопасности. 2013.
16. Швец В.А., Спесивцев Е.В. Эллипсометрия Учебно-Методическое Пособие К Лабораторным Работам // Новосибирск, издательство НГУ. 2013. Vol. 87.
17. А.В.Ржанова. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979. 422

- р.
18. ШТЕРЕНБЕРГ А.М., ВЕЛИКАНОВА Ю.В. ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ Учебное пособие. Самара: Самарский государственный технический университет, 2012. Vol. 53.
 19. Гоулдстейн Д., Яковица Х. Практическая Растровая Электронная Микроскопия. Москва: Мир, 1978. Р. 656.
 20. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч. Л.Э.М. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Москва: Мир, 1984.
 21. Нефедов, В.И., Вовна В.И. Электронная структура химических соединений. Москва: Наука, 1987. Р. 347.
 22. Николичев, Д.Е., Боряков, А.В., Суродин С.И. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОНАНОСИСТЕМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ: Учебное пособие. Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2014. Р. 73.
 23. Осьмушко И.С., Вовна В.И., Короченцев В.В. Рентгеновская Фотоэлектронная Спектроскопия Твёрдых Тел: Теория И Практика учебное пособие. Владивосток: Издательство Дальневосточного университета, 2010. Vol. 42.
 24. КОВБА, Л. М., ТРУНОВ В.К. Рентгенофазовый анализ. Москва: Издательство Московского университета, 1976. Р. 10.
 25. Князев А. В., Сулейманов Е.В. Основы Рентгенофазового Анализа Учебно-Методическое Пособие. Нижний Новгород: Нижегородский Государственный Университет, 2005.
 26. Хабас, Т.А. Вакалова, Т.В. Громов, А.А. Куличин Е.А. Рентгенофазовый Анализ Методические Указания. Томск: издательство

ТПУ, 2007. Vol. 40.

27. Волков Ю.О. Диагностика поверхностей твердотельных и комплексных жидкофазных систем методами рентгеновской рефлектометрии и диффузного рассеяния в условиях скользящего падения излучения. Москва, 2015. Vol. 164.
28. Серебренникова, Н . В . Иванова Н.. В.. Вольтамперометрия: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб и доп. // ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет» – Кемерово Кузбассвузиздат. 2007. Р. 81.
29. Митрофанова Т.С., Матерн А.И. Инверсионная вольтамперометрия Учебно-методическое пособие по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». Екатеринбург: УрФУ, 2010. 110 р.
30. Han J.H. et al. Growth of tantalum nitride film as a Cu diffusion barrier by plasma-enhanced atomic layer deposition from bis((2-(dimethylamino)ethyl)(methyl)amido)methyl(tert-butylimido)tantalum complex // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2016. Vol. 362. P. 176–181.
31. Koshtyal Y. et al. Atomic layer deposition of nio to produce active material for thin-film lithium-ion batteries // Coatings. 2019. Vol. 9, № 5. P. 1–16.
32. Rossnagel S.M., Sherman A., Turner F. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. 2000. Vol. 18, № 4. P. 2016.
33. Jenkins M.A. et al. Laminate Al₂O₃/Ta₂O₅ Metal/Insulator/Insulator/Metal (MIIM) Devices for High-Voltage Applications // IEEE Trans. Electron Devices. IEEE, 2019. Vol. 66, № 12. P. 5260–5265.
34. Kwon J.D. et al. A chemical reaction path design for the atomic layer deposition of tantalum nitride thin films // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. Vol. 9, № 9. P. 282–284.

35. Chung H.-S., Kwon J.-D., Kang S.-W. Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of TaN Thin Films Using Tantalum-Pentafluoride and $N_2/H_2/Ar$ Plasma // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, № 11. P. C751.
36. Chaker A. et al. Topographically selective deposition // Appl. Phys. Lett. 2019. Vol. 114, № 4.
37. Choi B.J. et al. Trilayer Tunnel Selectors for Memristor Memory Cells // Adv. Mater. 2016. Vol. 28, № 2. P. 356–362.
38. Fang Q. et al. Preliminary Investigation of High-K Materials-TiO₂ Doped Ta₂O₅ Films by Remote Plasma ALD // Phys. Procedia. 2012. Vol. 32. P. 379–388.
39. Kim S.-W. et al. Improvement of Copper Diffusion Barrier Properties of Tantalum Nitride Films by Incorporating Ruthenium Using PEALD // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, № 11. P. H885.
40. Park T.J. et al. Effective work function tunability and interfacial reactions with underlying HfO₂ layer of plasma-enhanced atomic layer deposited Ta_xC_yN_z films // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 92, № 20. P. 12–15.
41. Park T.J. et al. Improved electrical performances of plasma-enhanced atomic layer deposited Ta_xC_yN_z films by adopting Ar/H₂ plasma // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91, № 25. P. 2005–2008.
42. Lee H.J., Park J.S., Kwon S.H. Plasma-enhanced atomic layer deposition of tantalum nitride thin films using tertiary-amylimido-tris(dimethylamido)tantalum and hydrogen plasma // J. Electroceramics. 2016. Vol. 36, № 1–4. P. 165–169.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Сравнительная характеристика процессов получения бинарных соединений тантала методом АСО.

Таблица П.1.

Прекурсор А	Прекурсор Б	Т исп	Т реак	Подложка	Прирост	Фаза
Обозначение CAS №		°С	°С		Нм/цикл	
Ta(OEt) ₅ 6074-84-6	O ₂ plasma	110	150-220	Si, TiN	0,09-0,195	Ta ₂ O ₅ [10]
	O ₂ plasma	-	260	Si	0,075	Ta ₂ O ₅ [11]
	H ₂ O	185	300	Si	0,049	Ta ₂ O ₅ [12]
	H ₂ O	70	200-350	Si	0,038-0,01	Ta ₂ O ₅ [13]
	H ₂ O	190	225	Si	0,066-1,1	Ta ₂ O ₅ [14]
TBTEMTa 511292-99-2	H ₂ O	90	210	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	0,051	Ta ₂ O ₅ [33]
Ta(NtBu)Me (dmaema) ₂	NH ₃ plasma	100-120	200-250	SiO ₂ /Si	0,062	-(TaN) [30]
TaF ₅ 7783-71-3	H ₂ и Ar plasma	70	350	-	0,035	-(TaN) [34]
	Mixed H ₂ + Ar+ N ₂	70	350	SiO ₂ /Si	0,041	-(TaN) [35]
TBTMET, TBTDMT 169896-41-7	O ₂ plasma	60	250	Si	0,01	Ta ₂ O ₅ [36]
	N ₂ :H ₂ , NH ₃ , O ₂	-	300-400	SiO ₂ /Si	-	Ta ₂ O ₅ [37]
	O ₂ plasma	55	300	Si	0,11	Ta ₂ O ₅ [38]
TAIMATA 629654-53-1	N ₂ /H ₂ plasma	60	230	SiO ₂ 100 нм/ p-type Si (100)	0,13	TaN [39]
	H ₂ Ar/H ₂	-	300	SiO ₂ , Si(100), HfO ₂	-	TaC// TaN [40]
	H ₂ Ar/H ₂	70	350	SiO ₂ Si	0,09-0,1	TaN [41]
	H ₂	60	230	SiO ₂ Si	0,13	TaN// TaC [42]

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Условия процесса АСО для получения системы Та-О

Таблица П.2.

№	Тисп. *	Время напуска/ продувки	Температура реактора	Количество циклов	Средний прирост за цикл, нм
Та-О_1	70	1/5	300	500	0,0041
Та-О_2	90	1/5	300	500	0,0057
Та-О_3	110	1/5	300	500	0,0093
Та-О_4	160	1/5	300	500	0,0433
Та-О_5	190	1/5	300	500	0,0486
Та-О_6	190	1,5/5	300	1000	0,0463
Та-О_7	190	0,5/5	300	500	0,0426
Та-О_8	190	2/5	300	500	0,0464
Та-О_9	190	1/10	300	500	0,0439
Та- О_10	190	1/15	300	500	0,0472
Та- О_11	190	1,5/10	300	500	0,0501
Та- О_12	190	1/5	225	500	0,0547
Та- О_13	190	1/5	250	500	0,0502
Та- О_14	190	1/5	350	500	0,0467