

АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ВЕЛИЧКО

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры
электроники и электроэнергетики физико-технического
факультета, Петрозаводский государственный универси-
тет (Петрозаводск, Российская Федерация)
velichko@psu.karelia.ru

ПЕТР ПЕТРОВИЧ БОРИСКОВ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры
электроники и электроэнергетики физико-технического
факультета, Петрозаводский государственный универси-
тет (Петрозаводск, Российская Федерация)
boriskov@psu.karelia.ru

АЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ ЧЕРЕМИСИН

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры
электроники и электроэнергетики физико-технического
факультета, Петрозаводский государственный универси-
тет (Петрозаводск, Российская Федерация)
alexiii1982@mail.ru

ГЕНРИХ БОЛЕСЛАВОВИЧ СТЕФАНОВИЧ

доктор физико-математических наук, профессор, зав. ка-
федрой информационно-измерительных систем и физи-
ческой электроники физико-технического факультета,
Петрозаводский государственный университет (Петроза-
водск, Российская Федерация)
gstef@psu.karelia.ru

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ АНАЛИЗ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА ВАНАДИЯ*

В статье приведены результаты рентгеновского фотоэлектронного анализа анодных пленок оксида ванадия при воздействии на них плазменного, рентгеновского и ультрафиолетового излучений. Впервые исследована непосредственная (*ab initio*) восстановительная модификация поверхности пленки метастабильного оксида в вакууме и оценена доля оксидных фаз материала.

Ключевые слова: оксиды переходных металлов, оксиды ванадия, рентгеновский фотоэлектронный анализ, модификация

В последние годы благодаря интенсивным экспериментальным и теоретическим исследованием в технологии тонких пленок достигнут значительный прогресс. Тонкие пленки оксидов металлов и полупроводников можно получить различными способами. Простым и часто применяемым способом является термическое окисление. Так, термическое окисление кремния – основной метод получения буферных пленок SiO_2 при производстве интегральных микросхем. Однако этот метод, как правило, требует высокотемпературной обработки подложек с металлическими или полупроводниками предкурсарами, что не всегда допустимо. Поэтому разработаны достаточно низкотемпературные методы получения пленок, основанные на различных формах внешнего осаждения оксидов или их компонентов на подложке.

Электрохимическое (анодное) окисление [3] – это низкотемпературный процесс получения оксидных пленок на поверхности металлов и полупроводников при анодной поляризации в кислородсодержащих средах с ионной проводимостью: в растворах и расплавах электролитов, в плазме газового разряда в кислороде, а также в контакте с

твердыми электролитами. По сравнению с другими способами получения собственных оксидов на поверхности металлов (термическое, химическое оксидирование) анодное окисление (АО) имеет ряд преимуществ. В частности, является одним из наиболее удобных способов получения тонких пленок оксидов переходных металлов в неравновесных условиях с образованием метастабильных структурных и химических фаз.

Ранее было показано [2], что перспективными для разработки неорганических литографических резистов являются метастабильные аморфные пленки диоксида ванадия, полученные методом АО и имеющие высокую чувствительность к фотонному и электронному облучениям и демонстрирующие высокое разрешение (<100 нм).

Структура анодных оксидных пленок (АОП) ванадия исследовалась в [5], где показано, что выбранные режимы окисления формируют диоксид ванадия с неупорядоченной структурой, область ближнего порядка которой не превышает 10–11 Å. Моделирование структуры ближнего порядка показало, что это не рутин, характерный для металлической фазы VO_2 , и не моноклинное искажение струк-

туры рутила, наблюдаемое в полупроводниковой фазе. Рентгеноструктурные исследования оксида с оптимальными параметрами для литографических приложений подтвердили выводы работы [5].

Анодный оксид ванадия может быть, таким образом, охарактеризован как аморфный диоксид ванадия с метастабильным ближним порядком и наличием на внешней границе тонкого слоя высших оксидов.

Одной из актуальных и до сих пор нерешенных задач в разработке неорганических резистов на основе оксидов переходных металлов является исследование стехиометрического и фазового состава АОП в процессе (*ab initio*) их плазменной, электронной и фотонной модификации. Отсутствие систематизированных представлений о влиянии модифицирующего воздействия на структуру и свойства резистивного материала затрудняет их дальнейшее развитие в плане подбора оптимальных условий литографического процесса, улучшения их плазменной и термической стойкости.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), реализованный на базе платформы НАНОФАБ 25 (ФТИМ СПбГПУ, г. Санкт-Петербург), дает уникальную возможность проводить физико-химический анализ метастабильных аморфных пленок непосредственно после воздействия на них корпускулярных и фотонных излучений. Наличие сверхвысоковакуумного радиального транспортного модуля обеспечивает проведение многосторонних исследованийnanoструктур с атомарным разрешением, включая лучевые (электронная и ионная спектроскопия) и зондовые (АСМ и СТМ) методы.

В данной работе с помощью РФС исследуется АОП ванадия с целью установления их стехиометрического состава до и после плазменной, рентгеновской и ультрафиолетовой (УФ) модификаций.

МЕТОД РФС

Метод РФС является мощным методом химического анализа поверхностных и приповерхностных слоев (до 5 nm) диэлектрических пленок на проводящих подложках. По существу анализ представляет собой сравнение спектров фотоэлектронной эмиссии с эталонными зависимостями для реально достижимых чистых образцов.

Метод РФС основан на эффекте фотоэмиссии электронов из образца под действием рентгеновского излучения. При ионизации внутренней или валентной оболочки атома кинетическая энергия фотоэлектрона (E_k) определяется как разница между энергией возбуждающего излучения ($h\nu$) и энергией связи электрона в атоме (E_a), а также работой выхода (φ): $E_k = h\nu - E_a - \varphi$.

Это соответствует случаю проводящего образца, когда уровни Ферми прибора и образца выравниваются при электрическом контакте. В случае непроводящих образцов добавляется дополнительный член уравнения, определяемый величиной положительной зарядки поверхности образца.

Поскольку атомы разного сорта имеют уникальный набор энергетических уровней, то получаемый спектр фотоэлектронов позволяет определить элементный состав образца на поверхности. Глубина анализируемого слоя определяется длиной свободного пробега фотоэлектрона с определенной энергией и не превышает 50 Å. Измеряя площадь фотоэлектронной линии и учитывая факторы элементной чувствительности, можно рассчитать относительную атомную концентрацию элементов на поверхности. Погрешность метода в определении состава поверхностного слоя обычно не превышает 10–15 отн. %. Чувствительность метода обычно составляет 0,1 отн. ат. %, или один атом на тысячу для легких элементов. Для тяжелых элементов типа W, Au, Pb чувствительность значительно выше.

Поскольку химическое состояние атома определяется распределением валентных электронов, то это заметно влияет на степень экранировки ядра оставшимися электронами и на энергию связи электрона в атоме. Поэтому по сдвигу линии соответствующей фотоионизации с определенной оболочки атома относительно стандартного положения можно судить о химическом состоянии атомов на поверхности. Большое количество литературных и каталожных данных позволяет быстро определить соответствие положения линии на спектре и определенного химического состояния. В случае если атомы на поверхности образца находятся в различных химических состояниях, фотоэлектронный спектр представляет собой суперпозицию вкладов от каждого химического состояния. Таким образом, метод РФС позволяет определять относительное количество атомов в различных химических состояниях.

Поскольку используемые рентгеновские источники создают излучение (обычно Ag-K α или Mg-K α), представляющее собой дублет двух близко расположенных рентгеновских линий, то для получения лучшего разрешения по энергиям используется монохроматизация рентгеновского излучения за счет пространственного разделения рентгеновских линий при дифракции на кристалле кварца. Это позволяет в два раза увеличить энергетическое разрешение на спектрах, что особенно важно при анализе сложных линий, соответствующих различным состояниям атомов на поверхности образца.

Предварительно полученные спектры РФС аппроксимируются суммой гауссовых функций, по которым оцениваются частотные пики энер-

гии связи электронов с атомами, их интенсивности, ширина и сдвиги относительно эталонных спектров. В результате можно рассчитать в исследуемом образце (вблизи поверхности) относительную концентрацию элементов, а также качественно оценить окружение (влияние) отдельных атомов. Последний вариант анализа особенно важен в связи с задачей данной работы, так как позволяет сделать выводы о степени окисления оксида переходного металла.

Отметим, что для исследования модификации важно, чтобы сам метод измерения не становился модифицирующим воздействием на материал.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

АО ванадия, полученного методом лазерной абляции, проводилось по методике, подробно описанной в [4]. Были синтезированы два образца АОП ванадия на подложке кремния для проведения РФС-анализа до и после модификации в вакууме и воздухе.

Исходная (немодифицированная) пленка

Образец № 1 представлял собой пленку, половина которой была анодирована, а другая половина не анодирована.

Наличие кислорода более 50 % (табл. 1) в неанодированной части пленки (ванадий) говорит о значительном окислении в воздухе приповерхностного слоя пленки. По стехиометрическому составу исследуемая область близка (на 60 %) к VO_2 , на что указывает детальный спектр энергетического уровня V2p (3/2).

Таблица 1

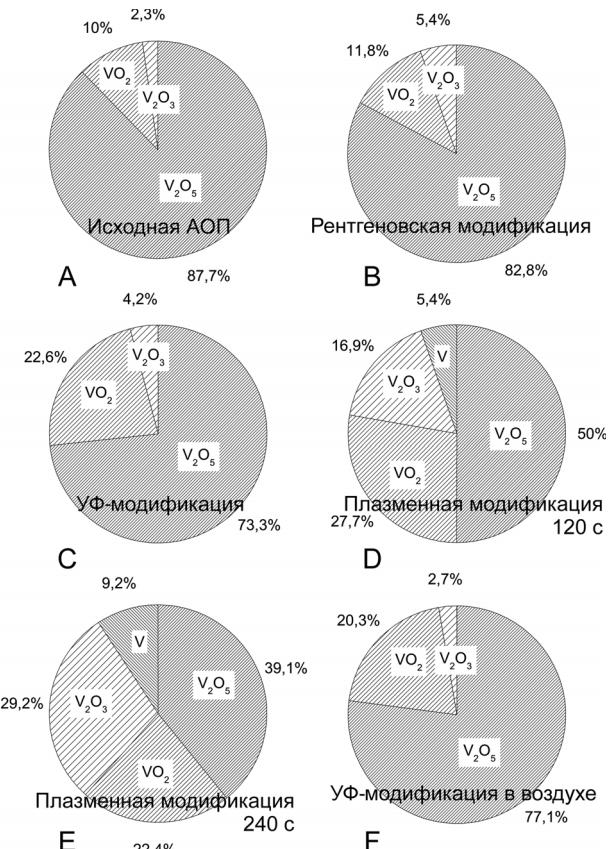
Параметры спектра РФС ванадия и анодного оксида ванадия

Образец № 1	Позиция пиков, eV	Отн. площадь гауссова пика, %	Позиция, близкая к эталонному пику
Неанодированная пленка (ванадий)	516,60	58,194	VO_2
	512,68	15,845	V (металл)
	515,03	18,836	V_2O_3
	513,74	7,126	V (металл)
Исходная (немодифицированная) АОП ванадия (рисунок, А)	517,11	87,72	V_2O_5
	516,73	10,010	VO_2
	515,64	2,268	V_2O_3

Анодированная часть пленки образца № 1 представляет собой по поверхностному слою чистый оксид ванадия, который почти на 90 % имеет стехиометрический состав V_2O_5 (рисунок, А, табл. 1).

Модификация в вакууме

В ходе эксперимента тестировался образец № 1 в следующем порядке: исходная АОП → рентгеновская модификация (1 ч.) → УФ-модификация (жесткий ультрафиолет, 600 с) → плазменная модификация (120 с) → плазменная модификация (240 с) с РФС-измерением после каждого шага.



После рентгеновской модификации излучением мощностью ~500 W на площади пятна ~10 mm² в течение одного часа наблюдается (рисунок, В, табл. 2) незначительное перераспределение кислорода между фазами оксида ванадия (V_2O_5 , VO_2 и V_2O_3) с фактически отсутствием

Таблица 2

Параметры спектра РФС модифицированных в вакууме АОП ванадия

Образец № 1	Позиция пиков, eV	Отн. площадь гауссова пика, %	Позиция, близкая к эталонному пику
Рентгеновская модификация в вакууме АОП ванадия (рисунок, В)	517,18	82,767	V_2O_5
	516,73	11,836	VO_2
	515,80	5,397	V_2O_3
УФ-модификация в вакууме АОП ванадия (рисунок, С)	517,20	73,283	V_2O_5
	516,78	22,551	VO_2
	515,57	4,166	V_2O_3
Плазменная модификация в вакууме АОП ванадия (120 с) (рисунок, Д)	517,18	50,04	V_2O_5
	516,37	27,69	VO_2
	515,61	16,91	V_2O_3
	514,70	5,36	V (металл)
	517,23	39,15	V_2O_5
Плазменная модификация в вакууме АОП ванадия (240 с) (рисунок, Е)	516,69	22,45	VO_2
	515,84	29,18	V_2O_3
	514,67	9,22	V (металл)

восстановления пленки (то есть ухода кислорода). Данная процедура имела целью проверку воздействия рентгеновского излучения на поверхность образца в процессе РФС-измерения. Таким образом, было показано, что указанное воздействие является незначительным (с учетом длительности процесса модификации по сравнению со временем измерения ~5 мин).

Значительная модификация АОП ванадия наблюдается при воздействии жесткого ультрафиолета (рисунок, С, табл. 2) с энергией кванта 21 eV, мощностью ~1,5 mW на площади пятна ~10 mm² в течение 10 мин, что дает оценочную величину энергетической дозы ~10 J/cm². В результате УФ-облучения идет интенсивный разрыв связей V-O с уходом кислорода либо в вакуум, либо внутрь пленки и частичное восстановление поверхности от высшего оксида ванадия (V_2O_5) к низшим (V_2O_3 и VO_2).

Плазменная модификация АОП проводилась пучком ионов аргона с энергией 1 keV и плотностью тока ~10 μ A/cm², что дает оценочную величину ионной дозы ~4 · 10¹⁴ и ~8 · 10¹⁴ ион/ cm^2 для времен экспонирования 120 с и 240 с соответственно. Как видно из рисунка, D и E, наблюдается существенная восстановительная модификация поверхности материала, прогрессирующая с увеличением ионной дозы.

Частичное восстановление до V_2O_3 , VO_2 , VO может свидетельствовать о значительном распылении приповерхностного слоя. При этом детальный анализ наличия других элементов показывает практическое отсутствие аргона (менее 1 %), внедряемого в пленку в процессе модификации.

Модификация на воздухе мягким ультрафиолетом

Тестирулся образец № 2. АОП ванадия при РФС-диагностике (табл. 3) дает почти совпадающие результаты с образцом № 1 (рисунок, А, табл. 1 и 2), что говорит о хорошей воспроизводимости метода АО.

После воздействия мягкого ультрафиолета (частота 254 nm, энергетическая доза ~10 J/cm²) степень восстановления оксида ванадия (рисунок, F, табл. 3) практически идентична случаю модификации в вакууме жестким ультрафиолетом (рисунок, С, табл. 2).

ВЫВОДЫ

По результатам РФС-анализа модификации анодных пленок оксида ванадия можно сделать следующие выводы:

* Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ в рамках реализации комплекса мероприятий по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012–2016 гг.

Таблица 3
Параметры спектра РФС исходной и
модифицированной АОП ванадия мягким
УФ модификацией в воздухе

Образец № 2	Позиция пиков, eV	Отн. площадь гауссова пика, %	Позиция, близкая к эталонному пику
Исходная (немодифицированная) АОП ванадия	517,11	86,386	V_2O_5
	516,67	12,100	VO_2
	515,47	1,514	V_2O_3
УФ-модификация в воздухе АОП ванадия	517,19	77,063	V_2O_5
	516,78	20,265	VO_2
	515,6	2,672	V_2O_3

1. Анодирование в электролите обеспечивает хорошую воспроизводимость аморфных пленок оксида ванадия по их стехиометрическому составу.

2. Установлено, что сам процесс измерения (РФС) не имеет модифицирующего воздействия на исследуемый материал.

3. Наиболее эффективная модификация АОП ванадия наблюдается, как и следовало ожидать, при плазменном воздействии; она прогрессирует с увеличением ионной дозы.

4. Сравнение двух режимов УФ-модификаций анодных пленок (жесткого в вакууме и мягкого на воздухе) дает практически идентичные результаты, несмотря на более чем четырехкратное отличие в длинах излучения.

Как обнаружено в [1], эффективная УФ-модификация аморфного оксида ванадия может происходить и в ближнем ультрафиолете (402 nm). Таким образом, существенную роль в этом процессе играет не длина волны, а доза облучения, которая в обоих вариантах была одинаковая (~10 J/cm²). По всей видимости, наличие или отсутствие воздуха при модификации также несущественно, так как адсорбированные на поверхности АОП молекулы воды являются надежным буферным слоем между пленкой и воздухом, предотвращающим быстрый приток кислорода извне. Процесс окисления поверхности пленки, конечно же, идет, но его скорость значительно ниже и определяется часами, если не сутками.

Ввиду многофакторности условий, влияющих на оба эксперимента, необходимо проведение дальнейших исследований.

Выражаем благодарность А. М. Шахмину (ФТИМ СПбГПУ, г. Санкт-Петербург) за представление установки НАНОФАБ 25, помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Величко А. А., Дутиков Д. А., Кулдин Н. А., Кундозерова Т. В., Параничев Д. К., Пергамент А. Л., Путролайнен В. В., Стефанович Г. Б., Черемисин А. Б. Разработка методов микро- и нанолитографии по оксидным пленкам переходных металлов // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2009. № 11 (105). С. 82–94.

2. Ильин А. М., Пергамент А. Л., Степанович Г. Б., Хахаев А. Д. Лазерно-стимулированная модификация свойств оксидов переходных металлов // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82. № 1. С. 32–38.
3. Одынец Л. Л. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
4. Степанович Г. Б., Пергамент А. Л., Величко А. А., Степанович Д. Г., Кулдин Н. А., Борисков П. П. Аморфный оксид ванадия – резист для нанолитографии // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2009. Т. 5. № 11. С. 33–38.
5. Chudnovskii F. A., Stefanovich G. B. Metal-insulator transition in disordered VO₂ // J. Solid State Chem. 1992. Vol. 98. P. 137–145.

Velichko A. A., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
 Boriskov P. P., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
 Cheremisin A. B., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
 Stefanovich G. B., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

RAY PHOTOELECTRON ANALYSIS OF VANADIUM OXIDE ANODIC FILMS

The XPS analysis results of vanadium oxide anodic films exposed to the plasma, X-ray and ultraviolet radiation are presented. For the first time directly (ab invito) reduced modification in vacuum of metastable oxide films surface was studied and the proportion of oxide phases of the material was estimated.

Key words: transition metal oxides, vanadium oxides, XPS analysis, modification

REFERENCES

1. Velichko A. A., Dutikov D. A., Kuldin N. A., Kundozerova T. V., Paranchichev D. K., Pergament A. L., Putrolaynen V. V., Stefanovich G. B., Cheremisin A. B. Development of methods micro- and nanolithography on oxide films of transitional metals [Razrabotka metodov mikro- i nanolitografii po oksidnym plenкам perekhodnykh metallov]. Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennye i tekhnicheskie nauki" [Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural & Engineering Sciences]. 2009. № 11 (105). P. 82–94.
2. Il'in A. M., Pergament A. L., Stefanovich G. B., Khakhaev A. D. Laser-induced modification of properties of transition metal oxides [Laserno-stimulirovannaya modifikatsiya svoystv oksidov perekhodnykh metallov]. Optika i spektroskopiya [Optics and spectroscopy.] 1997. Vol. 82. № 1. P. 32–38.
3. Odynets L. L. Anodnye oksidnye plenki [Anodic oxide films]. Leningrad, Nauka Publ., 1990. 200 p.
4. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Velichko A. A., Stefanovich D. G., Kuldin N. A., Boriskov P. P. Amorphous vanadium oxide – resist for nanolithography [Amorfnyy oksid vanadiya – rezist dlya nanolitografii]. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta. 2009. Vol. 5. № 11. P. 33–38.
5. Chudnovskii F. A., Stefanovich G. B. Metal-insulator transition in disordered VO₂ // J. Solid State Chem. 1992. Vol. 98. P. 137–145.

Поступила в редакцию 28.01.2014