

ИНДЕКС УДК 539.196

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ПЛЁНКИ В ПРОЦЕССЕ АТОМНОГО ОСАЖДЕНИЯ СЛОЁВ****© И. М. Искандарова<sup>1</sup>, А. А. Книжник<sup>1</sup>, И. В. Белов<sup>2</sup>, Е. А. Рыкова<sup>2</sup>,  
А. А. Багатурьянц<sup>2</sup>, С. Я. Уманский<sup>3</sup>, Б. В. Потапкин<sup>1</sup>, М. W. Stoker<sup>4</sup>**<sup>1</sup> – ФГУ РНЦ "Курчатовский институт", Москва<sup>2</sup> – ООО "КИНТЕХ" (Кинетические технологии), Москва<sup>3</sup> – Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва<sup>4</sup> – Freescale Semiconductor (USA), Texas, Austin

Шероховатость плёнки диоксида гафния, выращенного методом атомного осаждения слоёв (Atomic Layer Deposition, ALD) была изучена в зависимости от условий осаждения с использованием метода кинетического решёточного Монте-Карло (KLMC) и квантово-химических расчётов элементарных поверхностных реакций. Из детального кинетического механизма, предложенного ранее, был получен редуцированный химический механизм роста плёнки HfO<sub>2</sub> в рамках модели KLMC. На основе расчётов «из первых принципов» определены кинетические параметры диффузионных процессов на поверхности диоксида гафния, которые могут воздействовать на шероховатость плёнки. Показано, что миграция протона вдоль кислородных рядов на поверхности диоксида гафния характеризуется маленьким диффузионным барьером, около 15 ккал/моль. Следовательно, 2D-диффузия на гидроксильной поверхности HfO<sub>2</sub> является быстрой. Адсорбированные предшественники HfCl<sub>4</sub> очень подвижны на оксидной поверхности, благодаря небольшому диффузионному барьеру (около 8 ккал/моль), в то время как химически адсорбированные группы HfCl<sub>x</sub> практически неподвижны при низких температурах из-за большого диффузионного барьера (> 35 ккал/моль). На основе этих результатов модель KLMC роста плёнки HfO<sub>2</sub> была расширена для описания шероховатости плёнки при низких температурах T < 400°C. Результаты моделирования показывают, что шероховатость плёнки HfO<sub>2</sub> слабо зависит от температуры для T ≤ 400°C и зависит от механизма диффузии T ≤ 400°C. Также обсуждается сравнение шероховатости плёнки для методов осаждения ALD и PVD.

The roughness of a hafnia film deposited by atomic layer deposition (ALD) is studied as a function of the deposition conditions using a kinetic lattice Monte Carlo (KLMC) model and quantum-chemical calculations of elementary surface reactions. The reduced chemical mechanism of HfO<sub>2</sub> film growth for the KLMC model was obtained from the detailed kinetic mechanism of hafnia ALD proposed previously. The kinetic parameters of the diffusion processes on the hafnia surface that can affect the film roughness were determined on the basis of first-principles calculations. It is shown that proton hopping along oxygen rows on the hafnia surface is characterized by a small diffusion barrier of about 15 kcal/mol. Therefore, 2D diffusion on the hydroxylated HfO<sub>2</sub> surface is fast. The adsorbed HfCl<sub>4</sub> precursors are extremely mobile on the oxide surface, due to the small diffusion barrier (about 8 kcal/mol), while chemisorbed HfCl<sub>x</sub> metal groups are virtually immobile at low temperatures, because the diffusion barrier is large (> 35 kcal/mol). Based on these results the KLMC model of HfO<sub>2</sub> film growth was extended to describe

the film roughness at low temperatures  $T < 400^\circ\text{C}$ . This model shows that the  $\text{HfO}_2$  film roughness weakly depends on temperature for  $T \leq 400^\circ\text{C}$  and depend on  $\text{HfCl}_4$  diffusion mechanism. A comparison of the film roughness for ALD and PVD deposition techniques is also discussed.

## 1. Введение

Осаждение тонких однородных гладких плёнок с заданной толщиной используется во многих промышленных приложениях, таких как микроэлектроника, оптоэлектроника, защитные покрытия и т.д. Предложено множество способов осаждения тонких (1–100 нанометров) плёнок, из которых можно, прежде всего, отметить физическое осаждение (Physical Vapor Deposition, PVD), в том числе, лазерное напыление [1] или молекулярную лучевую эпитаксию (Molecular Beam Epitaxy, MBE), химическое осаждение из пара (Chemical Vapor Deposition, CVD). Хотя эти методы обеспечивают высокую степень контроля состава плёнки, они не гарантируют гладкости плёнки и точного регулирования толщины. Контроль толщины растущей плёнки подразумевает контроль шероховатости плёнки, которая определяется, в том числе, методом осаждения. Некоторые факторы, влияющие на шероховатость осаждённой плёнки, обсуждались в литературе, например: влияние диффузии адсорбированных атомов [2, 3], несоответствие кристаллических решеток подложки и выращиваемой плёнки [4], кристаллизация плёнки [5].

Для моделирования профиля плёнок, полученных физическим осаждением из газа, было предложено несколько теоретических подходов, такие как модель solid-on-solid [6], обобщенное уравнение Ланжевена [7], баллистическая модель осаждения [8] и др. Результаты расчётов профиля плёнок обычно описываются в рамках зависимости шероховатости плёнки  $w = \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2}$ , где  $\langle h \rangle$  и  $\langle h^2 \rangle$  — средние толщина и квадрат толщины плёнки, от толщины. Асимптотически  $w \propto \langle h \rangle^\beta$ . Для случайного осаждения без диффузии наблюдается так называемый «Пуассоновский рост» с  $\beta=1/2$  и доказано, что поверхностная диффузия может уменьшить значение  $\beta$  до нуля (логарифмическая зависимость шероховатости от средней толщины плёнки). Так как диффузия является температурно-зависимым процессом, шероховатость PVD-плёнок обычно уменьшается с увеличением температуры.

Значительно меньше информации имеется по шероховатости плёнок, осаждённых с помощью CVD, где имеет место локальная диффузия не только падающей частицы, но и уже имеющихся, а также фрагментов их диссоциации. Показано, что температурное активирование химических процессов в CVD может привести к немонотонной зависимости поверхностной шероховатости от температуры [9].

Одним из многообещающих методов выращивания тонких плёнок является метод послойного химического осаждения, особенностью которого является использование двух предшественников последовательно в разных стадиях цикла, перемежающихся циклами очистки. Контролирование толщины в ALD обеспечивается самотерминированием процесса осаждения в каждом цикле. Такой механизм осаждения практически исключает побочные химические реакции вследствие неперемешивания реагентов и обеспечивает послойный рост плёнки [10]. Самотерминирование может быть вызвано также истощением числа активных центров, на которых адсорбируются молекулы предшественника, или отталкиванием адсорбированных молекул предшественника [11]. В любом случае, эти факторы, обычно, приводят к субмолекулярному покрытию в каждом цикле осаждения при типичных условиях ALD [11]. Указанные процессы, а также диффузия молекул предшественника и продуктов их реакций могут влиять на шероховатость плёнки при ALD. Рабочая температура для процесса ALD, как правило, ниже, чем для CVD. Недостатком

этого является заметное количество продуктов разложения предшественников в нанесённой плёнке. Повышение температуры осаждения устраняет такое загрязнение плёнки, но приводит к ее кристаллизации с соответствующей шероховатостью [12, 13]. Понятно, что зависимость поверхностной шероховатости плёнок, выращенных с помощью технологии ALD, от температуры будет отличаться от этой зависимости для плёнок, выращенных с помощью других методов осаждения.

Данная работа посвящена исследованию шероховатости плёнок, наносимых методом ALD. В качестве примера рассматривается типичный процесс осаждения плёнки диоксида гафния ( $\text{HfO}_2$ ) из  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  методом ALD. Оксид гафния — высокопрочный оксид металла с большим коэффициентом диэлектрической проницаемости, является химически эквивалентным оксиду циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) и рассматривается как возможный заменитель  $\text{SiO}_2$  в полевых транзисторах следующего поколения.

В опубликованных результатах выращивания оксидов гафния и циркония методом ALD наблюдается рост частично кристаллических плёнок (с соответствующей поверхностной шероховатостью), полученных из хлоридного [12–13, 14, 15] и йодидного [16, 17] предшественников. В предлагаемой модели мы не рассматриваем зарождение и рост зёрен, поэтому мы должны ограничиться температурами роста и толщинами плёнок, при которых количество кристаллитов пренебрежимо мало. Рассмотрим имеющиеся экспериментальные данные по кристаллизации плёнок для установления области применимости нашей модели.

Установлено, что до  $300^\circ\text{C}$  плёнка  $\text{HfO}_2$  растёт аморфной, а при  $300^\circ\text{C}$  плёнки, толщиной более чем 25–30 нм, уже содержат кристаллиты моноклинной фазы [12, 18–19, 20, 21]. Плёнки, выращенные при температуре  $400^\circ\text{C}$  и выше, становятся поликристаллическими уже при толщинах 8–10 нм. При температурах выше  $500^\circ\text{C}$  кристаллизация наблюдается уже при достижении плёнкой толщины 3 нм [22].

Поэтому мы можем моделировать рост плёнки, пренебрегая образованием кристаллитов, приблизительно до толщин 30 нм ниже  $300^\circ\text{C}$  и до 10 нм выше  $300^\circ\text{C}$ . К сожалению, на данный момент имеется немного данных по шероховатости плёнок диоксида гафния, выращенных методом ALD. Тонкий слой  $\text{HfO}_2$ , выращенный в течение 10 циклов при  $300^\circ\text{C}$  и  $350^\circ\text{C}$ , очень гладок, имеет шероховатость 0.16 нм, сопоставимую с начальной шероховатостью подложки  $\text{SiO}_2$  [23]. Плёнки толщиной 5 и 10 нм, выращенные при  $300^\circ\text{C}$  [24], имеют величину шероховатости 0.3 и 0.4 нм, соответственно. Здесь следует отметить, что в более ранних экспериментах по измерению шероховатости [24] плёнка выращивалась преимущественно на подложке кремния. Более свежие данные [24, 25] свидетельствуют о том, что плёнки, осаждённые на нескольких буферных слоях  $\text{HfO}_2$ , выращенных заранее, обладают значительно меньшей шероховатостью, чем плёнки, осаждённые при тех же условиях на подложке кремния.

Приведем также данные для диоксида циркония, который во многом подобен диоксиду гафния. Обнаружено [26], что выращенная плёнка  $\text{ZrO}_2$  уже при  $300^\circ\text{C}$  является частично поликристаллической. Только при температурах, меньших, чем  $100^\circ\text{C}$ , обнаружена аморфная плёнка до 100 нм, при более высоких температурах осаждения наблюдаются кристаллиты, и их количество увеличивается с ростом температуры [5]. Таким образом, наше моделирование справедливо и для диоксида циркония при низких температурах (менее  $100^\circ\text{C}$ ). В соответствии с данными в [17], шероховатость плёнки толщиной в 14 нм, выращенной при  $300^\circ\text{C}$ , составила 1.2 нм. Сообщается также [27], что шероховатость, измеренная при  $325^\circ\text{C}$ , увеличивалась с 1 до 2 нм при увеличении толщины плёнки с 8 до 22 нм. Даже для частично кристаллизованной плёнки толщиной в 19 нм шероховатость оказалась меньше, чем 1 нм для свежесаждённых плёнок и после отжига [26].

Отжиг при высоких температурах (около  $1000^\circ\text{C}$ ) фактически не оказывает никакого влияния на шероховатость поверхности плёнок  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  [5, 6, 26].

В то время как при PVD имеет место только диффузия адсорбированных атомов, при ALD есть еще несколько дополнительных факторов, которые могут воздействовать на шероховатость плёнки. Прежде всего, активные центры для адсорбции молекул предшественника прекурсора могут перемещаться по поверхности. Было установлено, что типичные активные центры для адсорбции предшественника металла — это гидроксильные группы на оксидной поверхности. Таким образом, диффузия гидроксильных групп или протонов на оксидной поверхности — это первый процесс, который может воздействовать на шероховатость плёнки при высоких температурах, когда концентрация гидроксильных групп является малой. Кроме того, адсорбированные молекулы предшественника металла могут также перемещаться по оксидной поверхности в химически или физически адсорбированном виде.

Процессы диффузии водных и металлохлоридных предшественников на поверхностях  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  до сих пор не были теоретически изучены. Поэтому мы исследовали диффузионные процессы с использованием квантово-химических *ab initio* расчётов и включили эти процессы в нашу модель роста плёнки  $\text{HfO}_2$ . Эта модель основана на методе кинетического решёточного Монте-Карло и описывает диффузионные процессы на места ближайших соседей, подобно предыдущим исследованиям [28, 29].

Статья организована следующим образом. В разделе 2 обсуждаются *ab initio* расчёты коэффициентов диффузии поверхностных фрагментов в процессе ALD роста плёнки  $\text{HfO}_2$ . Раздел 3 посвящен рассмотрению кинетического механизма роста плёнки и кинетического метода Монте-Карло для решётки. В разделе 4 описываются результаты моделирования эволюции плёнки в процессе ALD-роста в рамках развитой модели, и даётся сравнение с PVD. Наконец, в разделе 5 приводятся выводы.

## 2. *Ab initio* исследования поверхностной диффузии

Мы рассмотрели миграцию на *t*- $\text{HfO}_2(001)$  и *m*- $\text{HfO}_2(001)$  поверхностях, так как именно эти ориентации наблюдаются в процессе роста плёнки методом ALD [30]. Вычисления были проведены с использованием кластерного подхода, гибридного B3LYP функционала и базиса гауссовых орбиталей. Барьеры активации для путей поверхностной диффузии даны в Табл. 1.

Табл. 1. Рассчитанные активационные барьеры (ккал/моль) для диффузии H, OH и  $\text{HfCl}_x$  по поверхностям *t*- и *m*- $\text{HfO}_2(001)$ . Активационные барьеры для обратного прыжка на поверхности *m*- $\text{HfO}_2(001)$  даны в круглых скобках.

Путь диффузии	Вдоль ряда O	Перпендикулярно к ряду O
миграция H по <i>t</i> - $\text{HfO}_2(001)$	16.6	>100
миграция H по <i>m</i> - $\text{HfO}_2(001)$	0.1 (13.7)	>100
миграция OH по <i>m</i> - $\text{HfO}_2(001)$		12.1 (48.5)
миграция H по <i>m</i> - $\text{HfO}_2(001)$ с дополнительной группой OH		0.3 (20.1)
миграция OH по <i>t</i> - $\text{HfO}_2(001)$ с кислородной вакансией	Без барьера	
миграция $\text{HfCl}_4$ по <i>t</i> - $\text{HfO}_2(001)$	17.7	
миграция $\text{HfCl}_4$ по полностью гидроксильной поверхности <i>t</i> - $\text{HfO}_2(001)$		7.8 (2.5)
миграция $\text{HfCl}_3$ по <i>t</i> - $\text{HfO}_2(001)$	>35 (оценка для диагонального прыжка)	

Результаты вычислений указывают, что миграция атомов водорода на поверхностях  $t$ - и  $m$ - $\text{HfO}_2(001)$  происходит между соседними атомами О в кислородном ряду (рис. 1а); эта миграция является одномерной и кинетически эквивалентной одномерной миграции ОН-групп. Диффузия водорода перпендикулярно к кислородному ряду кинетически запрещена. На поверхности  $m$ - $\text{HfO}_2(001)$  с дополнительными атомами О диффузия атомов водорода становится двумерной (Рис. 1б). Миграция целых ОН-групп на поверхности  $m$ - $\text{HfO}_2(001)$  затруднена, и ею можно пренебречь при моделировании. Однако ОН-группы могут перейти на соседние кислородные вакансии без активационного барьера.

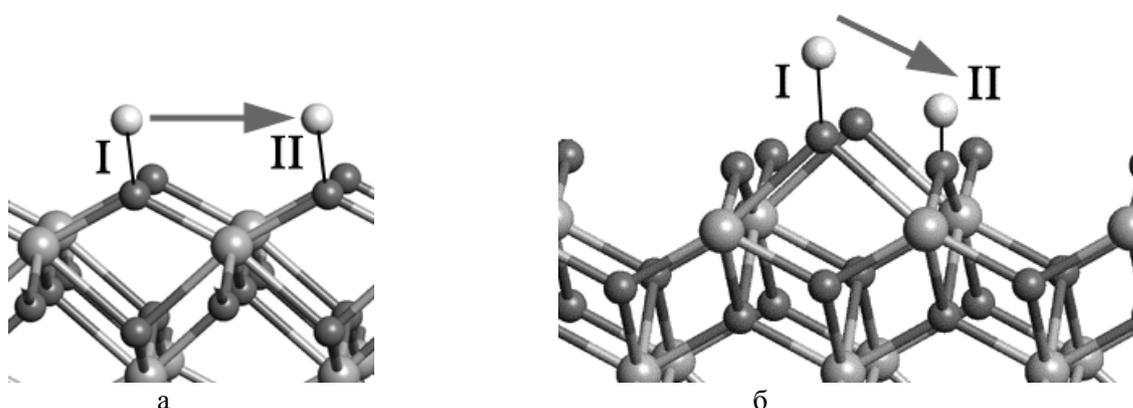


Рис. 1. Диффузия водорода по (а) идеальной поверхности  $m$ - $\text{HfO}_2(001)$ , (б) по поверхности  $m$ - $\text{HfO}_2(001)$  с дополнительными атомами О. “I” и “II” означают начальное и конечное положение диффундирующего атома водорода. (Светло-серым обозначены атомы гафния, темно-серым — атомы кислорода, и белым — атомы водорода.)

Диффузия адсорбированных молекул  $\text{HfCl}_4$  по гидроксильной поверхности оксида гафния (Рис. 2) имеет низкий энергетический барьер; барьер этой диффузии на чистой поверхности сравнительно высок. Диффузия химически адсорбированных  $\text{HfCl}_3$  групп по поверхности диоксида гафния затруднена, и ею можно пренебречь при умеренных температурах.

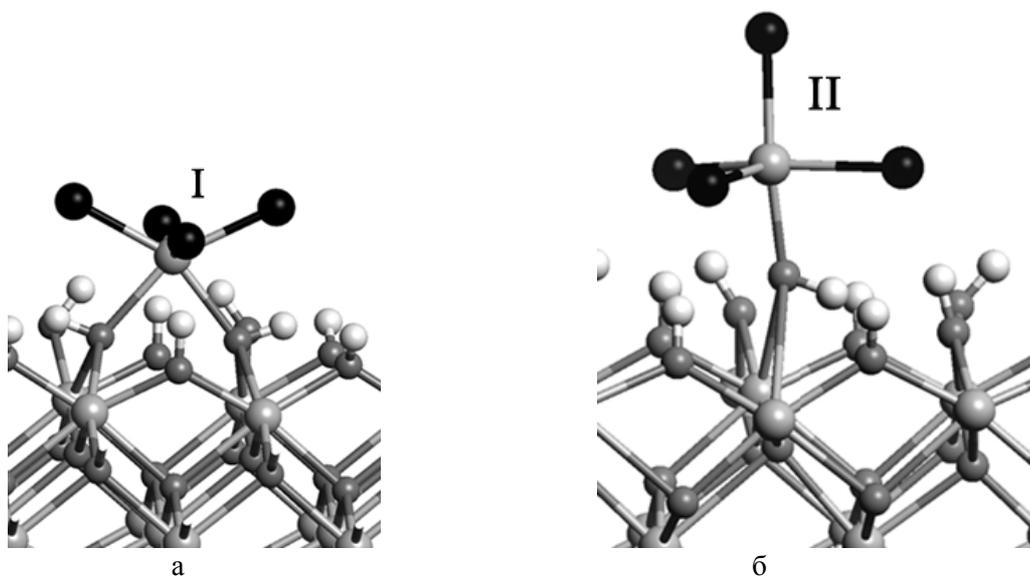


Рис. 2. Диффузия физически адсорбированного  $\text{HfCl}_4$  по полностью гидроксильной поверхности  $t$ - $\text{HfO}_2(001)$ : а — бидентатно адсорбированный  $\text{HfCl}_4$ , б — монодентатно адсорбированный  $\text{HfCl}_4$ . “I” и “II” означают начальное и конечное положение диффундирующего комплекса  $\text{HfCl}_4$ . (Черным обозначены атомы хлора.)

Топография поверхности  $m\text{-HfO}_2(001)$  характеризуется чередованием коротких и длинных интервалов между соседними М и О атомами (Рис. 1), так что барьеры для прямого и обратного прыжков атомов водорода и ОН-групп на этой поверхности отличаются друг от друга на  $\sim 13$  и  $\sim 36$  ккал/моль, соответственно (Табл. 1).

Константы скорости диффузионного прыжка и коэффициенты диффузии в интервале температур 300–1200 К были рассчитаны в рамках теории переходного состояния<sup>31</sup> (Табл. 2).

Таблица 2. Рассчитанные константы скорости  $k_d(T)$  диффузионного прыжка и коэффициентов диффузии  $D(T)$  в интервале температур 300–1200 К.

	$k_d(T), 1/c$	$D(T), \text{см}^2/c$
Миграция Н по $t\text{-HfO}_2(001)$	$3.3 \cdot 10^{14} T^{-0.52} \exp(-8258/T)$	$0.5 T^{-0.53} \exp(-8258/T)$
Миграция Н по $m\text{-HfO}_2(001)$	$1.9 \cdot 10^{14} T^{-0.62} \exp(-6899/T)$	$0.5 T^{-0.62} \exp(-6899/T)$
Миграция ОН по $m\text{-HfO}_2(001)$	$4.8 \cdot 10^{11} T^{0.25} \exp(-24422/T)$	$8.0 \cdot 10^{-4} T^{0.25} \exp(-24422/T)$
Миграция Н по $m\text{-HfO}_2(001)$ с опорными атомами О	$6.5 \cdot 10^{14} T^{-0.63} \exp(-10121/T)$	$0.6 \cdot T^{-0.63} \exp(-10121/T)$
Миграция $\text{HfCl}_4$ по гидроксильной $t\text{-HfO}_2(001)$	$1.2 \cdot 10^{13} \exp(-3900/T)$	$1.1 \cdot 10^{-2} \exp(-3900/T)$

Результаты вычислений показывают, что диффузия Н и  $\text{HfCl}_4$  на идеальных поверхностях  $t$ - и  $m\text{-HfO}_2(001)$  в течение типичного цикла ALD (с продолжительностью порядка десятка секунд) может осуществляться на расстояния порядка тысяч Å и играть важную роль в формировании структуры растущей плёнки. Однако физически адсорбированный  $\text{HfCl}_4$ , по-видимому, имеет слабую зависимость энергии адсорбции от локального окружения (числа соседних  $\text{HfO}_2$ ), и, таким образом, его миграция не должна сильно влиять на шероховатость плёнки.

### 3. Моделирование роста плёнки $\text{HfO}_2$ с помощью кинетического решётчатого Монте-Карло

#### 3.1. Редуцирование кинетического механизма роста диэлектрической плёнки $\text{HfO}_2$ методом ALD

Для модели KLMC мы разработали упрощённый кинетический механизм роста плёнки  $\text{HfO}_2$ , основанный на редукации подробной кинетической схемы, предложенной ранее [32]. Редуцированный кинетический механизм приведен в Табл. 3.

Таблица 3. Редуцированный кинетический механизм для модели KLMC роста металлооксидной плёнки методом ALD.

(R1)	$\text{HfCl}_4(\text{g}) + \text{Hf}(\text{OH})_2\text{O} = \text{HfCl}_4\text{HOHfO}_2$
(R2)	$\text{HfCl}_4\text{HOHfO}_2 = \text{HfCl}_4(\text{g}) + \text{Hf}(\text{OH})_2\text{O}$
(R3)	$\text{HfCl}_4\text{HOHfO}_2 = \text{HfCl}_2\text{OHfO}_2 + 2 \cdot \text{HCl}(\text{g})$
(R4)	$\text{Hf}(\text{OH})_2\text{O} = \text{HfO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(R5)	$\text{HfO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Hf}(\text{OH})_2\text{O}$
(R6)	$\text{HfCl}_2\text{OHfO}_2 + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Hf}(\text{OH})_2\text{OHfO}_2 + 2 \cdot \text{HCl}(\text{g})$

Реакции (R1) / (R2) в Табл. 3 описывают физическую адсорбцию / десорбцию предшественника металла на поверхность / с поверхности оксидной плёнки. Энергия адсорбции предшественника  $\text{HfCl}_4$  на чистой поверхности слишком мала [33], чтобы удерживать молекулы  $\text{HfCl}_4$  на поверхности в течение типичного цикла ALD. Поэтому мы рассматривали реакции  $\text{HfCl}_4$  только с гидроксильными сайтами.

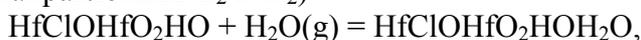
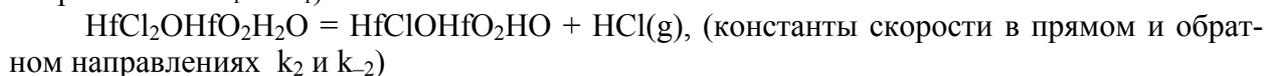
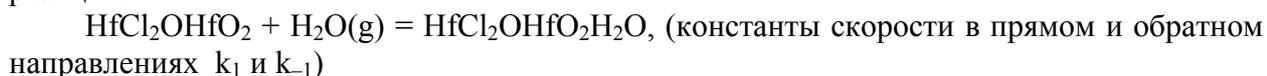
Реакция (R3) описывает необратимое разложение адсорбированного предшественника металла на относительно устойчивый комплекс  $\text{HfCl}_2\text{OHfO}_2$  и газообразную молекулу  $\text{HCl}$  и состоит из следующих элементарных реакций:



Как было установлено ранее [32], скорости прямых процессов обеих элементарных реакций близки, поэтому мы берем константу скорости суммарной реакции как половину скорости разложения  $\text{HfCl}_4\text{HOHfO}_2$  и пренебрегаем обратными процессами, поскольку молекулы  $\text{HCl}$  покидают область реакции.

Реакции (R4) / (R5) описывают адсорбцию / десорбцию воды на поверхность / с поверхности оксидной плёнки.

Реакция (R6) описывает взаимодействие адсорбированного предшественника металла с водой и формирование нового центра плёнки и состоит из следующих элементарных реакций:



Если разделить этот механизм на две стадии — (1) формирование и разложение  $\text{HfCl}_2\text{OHfO}_2\text{H}_2\text{O}$  и (2) формирование и разложение  $\text{HfClOHfO}_2\text{HOH}_2\text{O}$  и предположить, что типичные времена этих стадий приблизительно равны, а освобождение молекул  $\text{HCl}$  является необратимым процессом, то можно рассмотреть только первую стадию и записать скорость реакции (R6) в стационарном приближении для промежуточных элементарных реакций

$$\frac{dN_4}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot N_1 \cdot N_2,$$

где  $N_1 = [\text{MeCl}_2\text{O}_2]$ ,  $N_2 = [\text{H}_2\text{O(g)}]$ ,  $N_4 = [\text{MeClOHfO}_2\text{HO}]$ .

Кинетика роста плёнки, предсказываемая в рамках редуцированного механизма, хорошо согласуется с рассчитанной ранее [32] с использованием детального кинетического механизма. Скорости элементарных реакций, входящих в детальный механизм, были квантово-химически рассчитаны [32] с использованием кластерных моделей изолированных активных центров. При этом учесть влияние локального окружения было невозможно. Основываясь на результатах периодических квантово-химических расчётов [34, 33], описывающих зависимость энергии адсорбции различных промежуточных продуктов осаждения от локального окружения, мы ввели зависимость констант скорости элементарных реакций от локального окружения для различных поверхностных комплексов следующим образом.

1. Взаимодействие между адсорбированными группами  $\text{HfCl}_x$  было найдено достаточно сильным, если их поверхностное покрытие превышает 50%. Чтобы описать этот эффект, для энергии активации адсорбции  $\text{HfCl}_x$  (реакция (R2)) принято следующее выражение:  $E_a = E_a^0 - \Delta E_{Cl} \cdot N_{\text{HfCl}_x}$ , где  $E_a^0$  — энергия активации для адсорбции  $\text{HfCl}_x$  на изолированный активный центр,  $\Delta E_{Cl}$  — калибровочный параметр,  $N_{\text{HfCl}_x}$  — число ближайших групп  $\text{HfCl}_x$ .

2. Энергия адсорбции воды на поверхности диоксида гафния сильно зависит от степени гидроксирования поверхности. Эта зависимость учтена тем, что энергия активации реакции (R5) принята линейно зависящей от числа ближайших групп  $\text{OH}$  и числа ближайших соседей:  $E_a = E_a^0 - \Delta E_{\text{OH}} \cdot N_{\text{OH}} - \Delta E(N_{\text{Hf}})$ ,  $E_a^0$  — энергия активации десорбции

воды с изолированного активного центра,  $\Delta E_{OH}$  — калибровочный параметр,  $N_{OH}$  — число ближайших групп OH,  $\Delta E(N_{Hf}) = -\Delta E_{Hf} \cdot |N_{Hf} - 6|$  — зависимость от числа ближайших соседей.

3. Последующие реакции разложения предшественников металла зависят от степени поверхностного гидроксирования так же, как и адсорбции воды. Учёт этих зависимостей производится так, как это было сделано выше для реакции десорбции воды.

Используя результаты исследования различных возможных диффузионных процессов с использованием расчётов *ab initio*, мы дополнили наш механизм роста плёнки HfO<sub>2</sub> следующими диффузионными процессами.

1. Диффузия физически адсорбированного HfCl<sub>4</sub> на поверхности (300–1200 К) с константой скорости диффузионного скачка

$$k_D(T) = 1.2 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{3900}{T}\right), 1/\text{с}.$$

Так как адсорбированный HfCl<sub>4</sub> имеет низкий потенциальный барьер для поверхностной диффузии, он может мигрировать на расстояния больше, чем размер моделируемой плёнки — более 100 Å, до тех пор пока не прореагирует с поверхностной гидроксильной группой. Характерное расстояние, на которое диффундирует HfCl<sub>4</sub> до реакции —  $\sqrt{D_{HfCl_4} / \nu_3} \approx 10^2 a - 10^3 a$  для  $T = 100-300^\circ\text{C}$ , где  $D_{HfCl_4}$  — коэффициент диффузии HfCl<sub>4</sub> по поверхности HfO<sub>2</sub>,  $\nu_3$  — частота реакции (R3),  $a$  — размер ячейки. Поскольку скорость диффузии намного больше, чем скорость реакции (R3), то можно моделировать диффузию адсорбированного комплекса HfCl<sub>4</sub> при помощи рандомизации конечного положения HfCl<sub>4</sub>.

2. Диффузия OH-групп по поверхности (300–1200 К) с константой скорости диффузионного скачка

$$k_D(T) = 6.5 \cdot 10^{14} \cdot T^{-0.63} \cdot \exp\left(-\frac{10121}{T}\right), 1/\text{с}.$$

Водород на поверхности HfO<sub>2</sub> также может мигрировать через всю моделируемую плёнку в течение импульса ALD при температурах  $\geq 150^\circ\text{C}$ . Поскольку скорость диффузии намного больше, чем скорость реакции (R3), то можно моделировать диффузию адсорбированного комплекса HfCl<sub>4</sub> при помощи рандомизации конечного положения HfCl<sub>4</sub>. Только при низких температурах диффузия водорода должна быть рассмотрена более детально (то есть, как самостоятельная реакция со своей константой скорости, которая при низких температурах становится сравнимой с константами скорости других рассматриваемых реакций), но, поскольку при этих температурах поверхность гидроксирована практически полностью, необходимость в учёте этой диффузии для модели Монте-Карло отпадает.

3. Диффузия продуктов реакций предшественников по поверхности не учитывалась, поскольку барьер такой диффузии велик (см. Табл. 1 для миграции HfCl<sub>3</sub>).

Обычно для получения реалистичных профилей плёнки принимается во внимание зависимость скорости диффузии от числа соседей [35, 36]. Поскольку логично предположить, что энергия адсорбции различных положений диффундирующего комплекса зависит от локального окружения так же, как и энергия адсорбции HfCl<sub>4</sub> из газа, введем зависимость энергии активации диффузии HfCl<sub>4</sub> комплекса от локального окружения конечного положения группы путем введения дополнительного барьера:  $E_a = E_a^0 - \Delta E_{Cl} \cdot N_{HfCl_x}$ , где  $\Delta E_{Cl}$  — подгоночный параметр,  $N_{HfCl_x}$  — число ближайших групп HfCl<sub>x</sub> в конечном положении.

### 3.2. Модель кинетического решётчатого Монте-Карло для описания роста плёнок в процессе послойного осаждения

Для описания эволюции поверхности плёнки мы разработали модель KLMC роста плёнки, которая учитывает химический механизм осаждения плёнки и диффузионные процессы на поверхности. Модель KLMC использует упрощенное приближение жесткой решетки с заполненными и пустыми узлами для кубической структуры  $\text{HfO}_2$  (флюорит). Это допущение используется в KLMC, так как цель нашего моделирования — исследование макроскопических свойств растущих плёнок, таких как скорость роста, шероховатость поверхности и т.д., а не анализ микроструктуры плёнки, полученной осаждением. Для моделирования роста плёнки  $\text{HfO}_2$  согласно упрощенному механизму мы вводим следующие центры на поверхности:

- (А)  $\text{HfO}_2$  — дегидроксилированный центр,
- (Б)  $\text{Hf}(\text{OH})_2\text{O}$  — гидроксидированный центр,
- (В)  $\text{HfCl}_4\text{NOH}$  — физически адсорбированный предшественник  $\text{HfCl}_4$  на гидроксидированном центре,
- (Г)  $\text{HfCl}_2\text{O}$  — промежуточный продукт обработки водой.

Ниже приведены предположения и ограничения принятой модели:

1. концентрации  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  достаточно велики для того, чтобы их можно было считать постоянными;
2. химические реакции протекают во всем объеме растущей плёнки;
3. химические реакции между активным центром и газовым предшественником возможны, только если у газовой молекулы есть доступ к поверхностному центру;
4. для описания модели используется редуцированный кинетический механизм, в котором константы скорости брутто-реакций выражаются через известные константы скорости элементарных реакций с учетом зависимости энергий активации от локального окружения реагентов;
5. зависимость энергии адсорбции воды от степени гидроксидирования поверхности взята из квантово-химических расчётов;
6. зависимость энергии адсорбции предшественников от степени покрытия ими поверхности взята из квантово-химических расчётов;
7. зависимость энергии адсорбции предшественников от степени гидроксидирования поверхности взята из квантово-химических расчётов;
8. диффузионные процессы ограничиваются диффузией  $\text{HfCl}_4$  и  $\text{OH}$  и моделируются прыжками на места ближайших соседей с учетом влияния ближайшего окружения на вероятность прыжка.

Алгоритм KLMC состоит из следующих шагов:

1. поиск всех возможных событий в системе и вычисление их скоростей;
2. случайный выбор одного из этих событий на вероятностной основе;
3. реализация выбранного события и приращение времени системы;
4. модифицирование списка возможных событий в системе.

События включают в себя химические реакции. Вероятность события  $j$  на центре  $i$  рассчитывается как:

$$\rho_j^i = \frac{v_j^i}{\sum_l \sum_k v_k^l},$$

где  $\nu_j^i$  — частота события  $j$  на центре  $i$ , и суммирование по  $k$  осуществляется по всем событиям, возможным для центра  $i$ . Приращение времени после каждого события рассчитывается как:

$$\Delta t = \frac{1}{\sum_l \sum_k \nu_k^l}.$$

Для ускорения вычислений, мы модифицируем список возможных событий только для центров, расположенных рядом с изменяемым центром, и «включаем» диффузию предшественников по поверхности после каждого события системы.

#### 4. Зависимость шероховатости поверхности плёнки от условий осаждения HfO<sub>2</sub>

##### 4.1. Покрытие плоской поверхности методом KLMC

Моделирование осуществлялось на поверхности размером 100 Å · 100 Å. Было проверено, что шероховатость плёнки не зависит от размера поверхности. Мы использовали следующие параметры для кинетического механизма роста плёнки HfO<sub>2</sub> (Табл. 4).

Таблица 4. Аррениусовские параметры констант скорости (R1)–(R6) ( $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$ ) для модели KLMC роста плёнки HfO<sub>2</sub> методом ALD.

		Log <sub>10</sub> A, см <sup>3</sup> /с, см/с, 1/с	n	E <sub>a</sub> , ккал/моль
R1	HfCl <sub>4</sub> (g) + Hf(OH) <sub>2</sub> O = HfCl <sub>4</sub> HOHfO <sub>2</sub>	-13.00	0.79	0.26
R2	HfCl <sub>4</sub> HOHfO <sub>2</sub> = HfCl <sub>4</sub> + Hf(OH) <sub>2</sub> O	14.20	0.00	20.00
R3	HfCl <sub>4</sub> HOHfO <sub>2</sub> = HfCl <sub>2</sub> OHfO <sub>2</sub> + 2*HCl(g)	11.08	0.06	14.72
R4	Hf(OH) <sub>2</sub> O = HfO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(g)	13.00	0.00	53.00
R5	HfO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O(g) = Hf(OH) <sub>2</sub> O	-12.79	0.96	-0.17
R6	HfCl <sub>2</sub> OHfO <sub>2</sub> + 2*H <sub>2</sub> O(g) = Hf(OH) <sub>2</sub> OHfO <sub>2</sub> + 2*HCl(g)	Аппроксимация – см. текст		

Для калибровочных параметров, определяющих зависимость энергий активации от локального окружения мы использовали следующие значения:

$$\Delta E_{Cl} = 120 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta E_{OH} = 20 \text{ кДж/моль}.$$

Использовались следующие типичные параметры процесса ALD: длительность цикла воды — 2 с, длительность цикла очистки после воды — 2 с, длительность цикла HfCl<sub>4</sub> — 10 с, длительность цикла очистки после HfCl<sub>4</sub> — 2 с, давление HfCl<sub>4</sub> — 0.002 атм, давление воды — 0.002 атм.

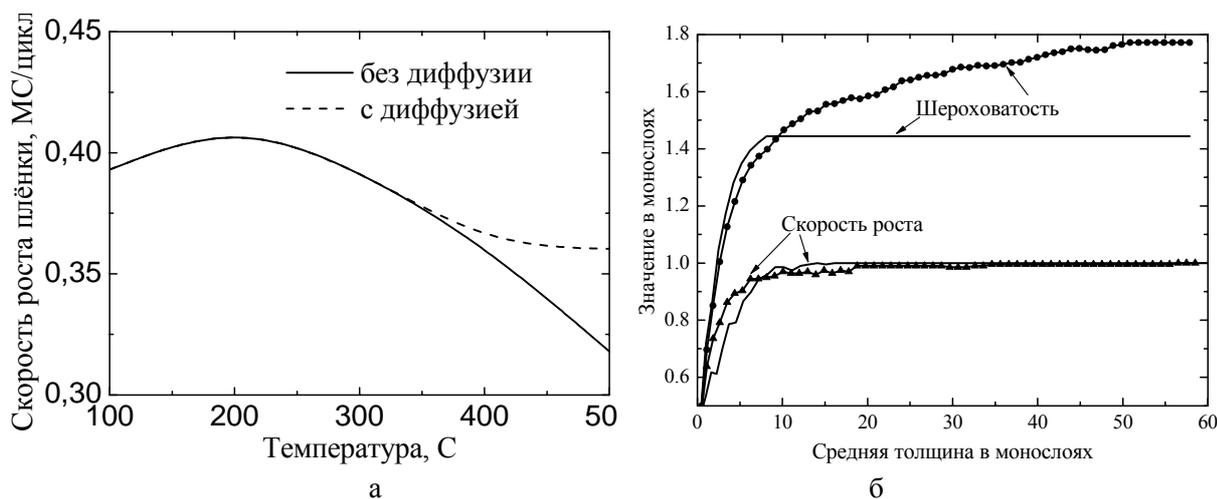


Рис. 3. а — рассчитанное покрытие плоской поверхности (001)  $\text{HfO}_2$  в зависимости от температуры процесса (сплошная линия — без диффузии, пунктирная — с диффузией); б — рассчитанная эволюция скорости роста и шероховатости при различных температурах процесса (сплошная линия —  $200^\circ\text{C}$ , символы —  $500^\circ\text{C}$ ).

Прежде всего, мы проверили, каким образом наш редуцированный кинетический механизм с калибровочными параметрами  $\Delta E_{\text{Cl}}$  и  $\Delta E_{\text{OH}}$  описывает режим насыщения поверхностного покрытия как функцию температуры в процессе ALD. Рассчитанное покрытие плоской (001) поверхности  $\text{HfO}_2$  предшественниками  $\text{HfCl}_4$  показано на Рис. 3а. Стоит отметить, что при  $500^\circ\text{C}$  поверхность является гидроксированной менее, чем на 50%, и поэтому диффузия OH несколько увеличивает приращение за цикл. Результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными [13, 15, 16, 17, 19, 20] и предыдущими теоретическими результатами [32] для процесса ALD: наблюдается максимум покрытия поверхности около 0.4 монослоёв при температуре  $200^\circ\text{C}$ , а при более высоких температурах покрытие поверхности постепенно уменьшается благодаря десорбции воды с поверхности  $\text{HfO}_2$ . Ранние данные давали среднее значение скорости роста  $0.4\text{--}0.8 \text{ \AA}$  на подложке кремния (менее 0.3 монослоёв за цикл). Последние данные по выращиванию плёнки на металлах, на подготовленных поверхностях Si и на буферном слое  $\text{HfO}_2$  дают скорость до  $1.5 \text{ \AA}$  — больше, чем на обычном кремнии [37, 25, 38].

Эволюция скорости роста и шероховатости плёнки для двух характерных температур ( $200^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$  — полностью и частично гидроксированная поверхность) показана на рис. 3б. Как уже упоминалось, средняя скорость ALD-роста плёнки составляет  $\sim 0.5$  монослоёв за цикл осаждения. В нашем же случае мы имеем довольно быстрое увеличение скорости роста плёнки до 1 монослоя за цикл (Рис. 3б), а шероховатости — до 1.4–1.8 монослоёв. При дальнейшем росте профиль плёнки и шероховатость не меняется, но вдоль такого профиля плёнки покрытие предшественниками  $\text{HfCl}_4$  остаётся меньше, чем половина монослоя, как и было задано механизмом роста. При повышении температуры (до  $500^\circ\text{C}$ ) максимальная скорость достигается позже, что связано с заметным уменьшением количества адсорбированной воды на поверхности. Таким образом, метод ALD должен в принципе гарантировать точное управление толщиной плёнки, если отталкивание между предшественниками является единственной причиной субмономолекулярного покрытия.

Такое увеличение скорости роста до 1 монослоя за цикл можно объяснить тем, что взаимное отталкивание молекул  $\text{HfCl}_4$  на поверхности осуществляется только между ближайшими соседями, следовательно, соседние колонки, имеющие разницу в высоте больше чем в 1 частицу, будут заполняться предшественником без локальных ограничений, и росту таких колонок на поверхности ничто не препятствует. Но, в отличие от PVD-процесса без диффузии с постоянным увеличением шероховатости ( $w \propto \langle h \rangle^{0.5}$ ), ALD процесс огра-

ничивает шероховатость конечной величиной. Необходимо заметить, что поверхностное покрытие предшественниками относительно локальной поверхностной нормали остается меньше чем 50%, как и было задано нашими ограничениями для ближайшего окружения.

#### 4.2. Молекулярно-динамическое моделирование релаксации плёнки

Было предположено, что отличие рассчитанной скорости роста плёнки (1 МС за цикл) от экспериментального значения (менее 0.5 МС за цикл) может быть обусловлено процессом релаксации поверхности растущей плёнки.

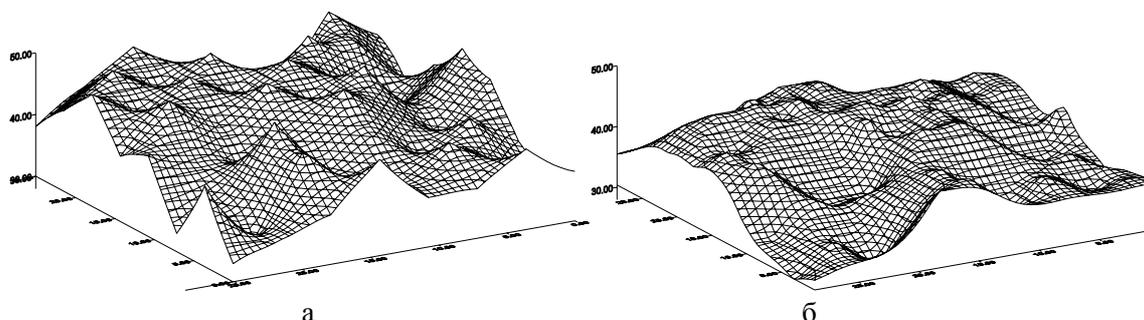


Рисунок 4. Влияние поверхностной диффузии на шероховатость плёнки. Вид поверхности: а — до молекулярно-динамической релаксации; б — после молекулярно-динамической релаксации.

Для оценки характерного времени такой диффузии мы провели молекулярно-динамическую релаксацию поверхности плёнки в рамках описанной выше модели при 500°C. Метод расчёта аналогичен использованному в [39]. Выращенный образец размером 30 Å x 30 Å имел начальную шероховатость в 1.8 монослоёв. Проведено несколько тестовых расчётов при температурах от 1500 до 2000 К. После молекулярно-динамической релаксации обнаружено уменьшение шероховатости плёнки на 20–30% (до 1.2 монослоёв) за времена порядка десятков пикосекунд. При этом сглаживание плёнки произошло за счет исчезновения коротковолновых Фурье-пикув на поверхности (Рис. 4). Экстраполирование результатов молекулярной динамики с помощью зависимости Аррениуса дала оценку характерного времени релаксации порядка десяти наносекунд для диапазона 100 – 500°C.

Этот процесс не является особенностью ALD и может быть учтен в модели независимо, точно так же, как это делается при моделировании PVD — вводится селективная диффузия [36], которая приводит к релаксации поверхности и уменьшению её площади, подобно поверхностному натяжению в жидкости.

#### 4.3. Моделирование методом KLMC скорости роста и шероховатости плёнки

Процесс релаксации в рамках модели Монте-Карло реализован как «диффузия» группы HfO<sub>2</sub> на конечное расстояние, которое является параметром модели и определяется соответствием полученной шероховатости значению, полученному с помощью молекулярной динамики. «Диффузия» происходит на свободное место одного из ближайших соседей, причем преимущество будет иметь позиция с наибольшим количеством соседей. Введем зависимость скорости «диффузии» группы HfO<sub>2</sub> от локального окружения конечного положения по аналогии с диффузией HfCl<sub>4</sub> путем введения барьера активации  $E_a = \Delta E_{HfO_2} \cdot N_{neigh}$ , где  $\Delta E_{HfO_2}$  — подгоночный параметр,  $N_{neigh}$  — число ближайших соседей конечного положения.

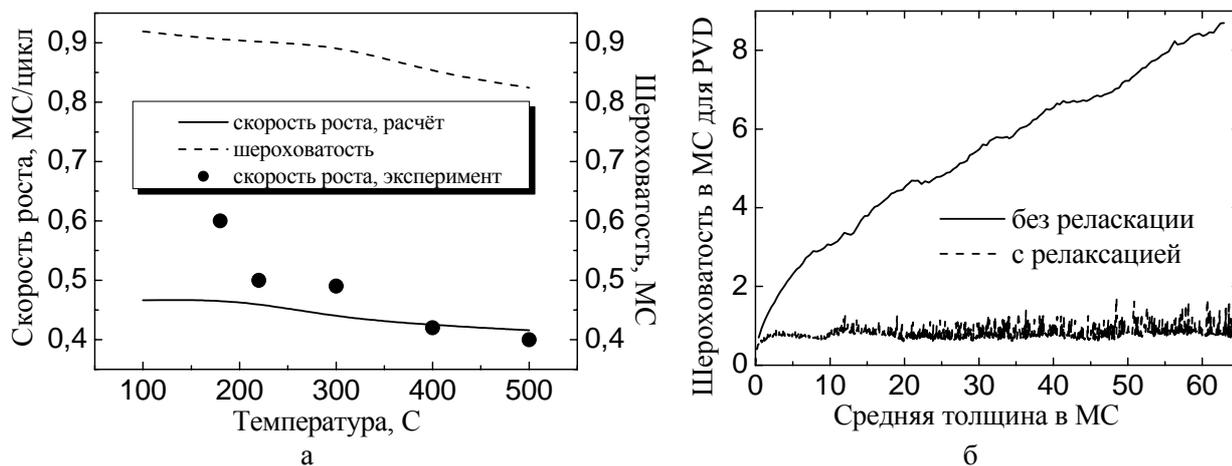


Рисунок 5. а — скорость роста ALD-плёнки (001)  $\text{HfO}_2$  и шероховатость ее поверхности в зависимости от температуры процесса с учетом релаксации поверхности (сплошная — скорость роста, пунктирная — шероховатость); б — шероховатость поверхности PVD-плёнки без релаксации ( $\sim \langle h \rangle^{0.5}$ ) — сплошная — и с релаксацией ( $\sim 1$  монослой) — пунктирная.

Моделирование растущей плёнки с учетом релаксации поверхности дает стационарную скорость роста плёнки в хорошем согласии с экспериментом (Рис. 5а). Значения шероховатости ( $\sim 0.9$  монослоев) находятся в пределах экспериментальных данных до начала кристаллизации. Как и для PVD-моделирования, шероховатость слегка уменьшается с увеличением температуры, но поскольку кристаллизация при высоких температурах начинается достаточно рано, то прямого сравнения с экспериментом в этой области провести невозможно.

Заметим, что учёт диффузии водорода и адсорбированных  $\text{HfCl}_4$ -комплексов не изменяет существенно результатов роста для всех температур, лишь незначительно увеличивая среднюю скорость роста плёнки. Это становится особенно заметным для высоких температур (400°C и более), когда поверхность покрыта водой наполовину и меньше, и роль диффузии возрастает (Рис. 3а).

## 5. Выводы

Построена модель KLMS для исследования эволюции шероховатости аморфной плёнки, выращенной методом ALD, на примере осаждения плёнки  $\text{HfO}_2$  из воды и  $\text{HfCl}_4$ , без учёта кристаллизации. Расчеты показали, что даже без релаксационных процессов шероховатость ALD-плёнок при умеренных температурах (степень поверхностного гидроксирования больше 50%) достигает конечной величины и не увеличивается в дальнейшем благодаря внутреннему механизму самонасыщения в процессе ALD. В этом отношении плёнка, выращенная методом ALD, отличается от плёнки, выращенной методом PVD. Диффузия OH-групп и  $\text{HfCl}_4$ -комплексов не изменяет заметно структуру выращенной плёнки, за исключением того случая, когда содержание воды на поверхности заметно меньше 50%. С помощью молекулярно-динамического моделирования на специально созданных межатомных потенциалах была найдена оценочная скорость релаксации плёнки — порядка десяти наносекунд для диапазона 100 – 500°C. Результаты моделирования роста плёнки с учётом процессов диффузии и релаксации показали, что шероховатость плёнки, выращенной в диапазоне 100 – 500°C, не превышает 1 монослоя, то есть, плёнки является достаточно гладкой.

## Литература

---

1. Jonsson A.K., Niklasson G.A., Veszelei M. Electrical properties of ZrO<sub>2</sub> thin films // *Thin Solid Films*. 2002. T. 402. C. 242.
2. Family F. Scaling of rough surfaces: effects of surface diffusion // *J. Phys. A*. 1986. T. 19. C. L441.
3. Rong-Fu Xiao, Nai-Ben Ming Surface roughening and surface diffusion in kinetic thin-film deposition // *Phys. Rev. E*. 1994. T. 49. C. 4720.
4. Ozava S., Sasajima Y., Heermann D.W. Monte Carlo simulations of film growth// *Thin Solid Films*. 1996. T. 272. C. 172.
5. Hausmann D.M., Gordon R.G. Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films// *Journal of Crystal Growth*. 2003. T. 249. C. 251.
6. Kim J.M., Kosterlits J.M. Growth in a restricted solid-on-solid model // *Phys. Rev. Lett.* 1989. T. 62. C. 2289.
7. Karder M., Parisi G., Zhang Yi-C. Dynamic Scaling of Growing Interfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1986. T. 56. C. 889.
8. Family F., Vicsek T. Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model // *J. Phys. A*. 1985. T. 18. C. L75.
9. Kalke M., Baxter D.V. A kinetic Monte Carlo simulation of chemical vapor deposition: non-monotonic variation of surface roughness with growth temperature// *Surf. Sci.* 2001. T. 477. C. 95.
10. Ritala M., Kukli K., Raisanen P.I. et al. Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources // *Science*. 2000. T. 288. C. 319.
11. Ylilammi M. Monolayer thickness in atomic layer deposition// *Thin Solid Films*. 1996. T. 279. C. 124.
12. Aarik J., Aidla A., Mandar H., Sammelseg V., Uustare T.J. Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition // *J. Cryst. Growth*. 2000. T. 220. C. 105.
13. Ritala M., Leskela M. Zirconium dioxide thin films deposited by ALE using zirconium tetrachloride as precursor // *Appl. Surf. Sci.* 1994. T. 75. C. 333.
14. Copel M., Gribelyuk M., Gusev E. Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si(001) // *Appl. Phys. Lett.* 2000. T. 76. C. 436.
15. Ritala M., Leskela M., Niinist L. et al. Development of crystallinity and morphology in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer epitaxy// *Thin Solid Films*. 1994. T. 250. C. 72.
16. Kukli K., Forsgren K., Ritala M. et al. Dielectric Properties of Zirconium Oxide Grown by Atomic Layer Deposition from Iodide Precursor // *J. Electrochem. Soc.* 2001. T. 148. C. 227.
17. Kukli K., Forsgren K., Aarik J. et al. Atomic layer deposition of zirconium oxide from zirconium tetraiodide, water and hydrogen peroxide // *J. Cryst. Growth*. 2001. T. 231. C. 262.
18. Aarik J., Aidla A., Kiisler A.-A., Uustrate T., Sammelseg V. Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films // *Thin Solid Films*. 1999. T. 340. C. 110.
19. Duenas S., Castan H., Garcia H. et al. The electrical-interface quality of as-grown atomic-layer-deposited disordered HfO<sub>2</sub> on p- and n-type silicon // *Semicond. Sci. Technol.* 2004. T. 19. C. 1141.
20. Kukli K., Ritala M., Leskela M. et al. Atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub> thin films and nanolayered HfO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dielectrics // *J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics*. 2003. T. 14. C. 361.

21. Aarik J., Mandar H., Kirm M., Pung L. Optical characterization of HfO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition // *Thin Solid Films*. 2004. T. 466. C. 41.
22. Kim H., McIntyre P.C., Saraswat K.C. Microstructural evolution of ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> nanolaminate structures grown by atomic layer deposition // *J. Mater. Res*. 2004. T. 19. C. 643.
23. Damlencourt J.-F., Renault O., Chabli A. et al. Surface treatment for high-quality Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub> layers deposited on HF-dipped surface by atomic layer deposition // *J. of Mater. Sci: Mater. in Electronics*. 2003. T. 14. C. 379.
24. Wiemer C., Ferrari S., Fanciulli M. et al. Combining grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectivity for the evaluation of the structural evolution of HfO<sub>2</sub> thin films with annealing// *Thin Solid Films*. 2004. T. 450. C. 134.
25. Aarik J., Aidla A., Kikas A. et al. Effects of precursors on nucleation in atomic layer deposition of HfO<sub>2</sub>// *Appl. Surf. Sci*. 2004. T. 230. C. 292.
26. Ferrari S., Dekadjevi D.T., Spiga S. et al. Structural and electrical characterization of ALCVD ZrO<sub>2</sub> thin films on silicon // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2002. T. 303. C. 29.
27. Kukli K., Ritala M., Uustare T. et al. Influence of thickness and growth temperature on the properties of zirconium oxide films grown by atomic layer deposition on silicon // *Thin Solid Films*. 2002. T. 410. C. 53.
28. Lee S.B., Amar J.G., Family F. Thin film growth of incompatible materials // *Physica A*. 1997. T. 245. C. 337.
29. Amar J.G., Family F. Characterization of surface morphology in epitaxial growth // *Surface Sci*. 1996. T. 365. C. 177.
30. Aarik J., Aidla A., Mandar H., Uustrate T., Sammelseg V. Growth kinetics and structure formation of ZrO<sub>2</sub> thin films in chloride-based atomic layer deposition process // *Thin Solid Films*. 2002. T. 408. C. 97.
31. Eyring H., Lin S.H., and Lin S.M. *Basic Chemical Kinetics*. NY: Wiley, 1980.
32. Deminsky M., Knizhnik A., Belov I. et al. Mechanism and kinetics of thin zirconium and hafnium oxide film growth in an ALD reactor // *Surf. Sci*. 2004. T. 549. C. 67.
33. Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Bagatur'yants A.A. et al. First principles calculations of interactions of ZrCl<sub>4</sub> precursors with the bare and hydroxylated ZrO<sub>2</sub> surfaces // *Proceedings of SPIE Volume: 5401 "Micro- and Nanoelectronics 2003"*.
34. Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Rykova E.A. et al. First-principles investigation of the hydroxylation of zirconia and hafnia surfaces // *Microelectronic Engineering*. 2003. T. 69. C. 587.
35. Amar J.G., Family F. Mound formation and instabilities in epitaxial growth // *Surface Rev. and Lett*. 1998. T. 5. C. 851.
36. Family F. Scaling, percolation and coarsening in epitaxial thin film growth // *Physica A*. 1999. T. 266. C. 173.
37. Kukli K., Aarik J., Uustare T. et al. Engineering structure and properties of hafnium oxide films by atomic layer deposition temperature // *Thin Solid Films*. 2005. T. 479. C. 1.
38. Kukli K., Ritala M., Pilvi T. et al. Atomic layer deposition rate, phase composition and performance of HfO<sub>2</sub> films on noble metal and alkoxyated silicon substrates // *Materials Science and Engineering B*. 2005. T. 118. C. 112.
39. Белов И.В., Книжник А.А., Рыкова Е.А., Багатурьянц А.А., Уманский С.Я., Потапкин Б.В. // *Хим. физика*. 2005. Т. 24. С. 48.