

УДК 539.23

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ Y_2O_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИС(БУТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ИТТРИЯ И ВОДЫ

© 2019 г. А. И. Абдулагатов¹, Р. Р. Амашаев¹, Кр. Н. Ашурбекова¹, Ш. М. Рамазанов¹, Д. К. Палчаев¹, А. М. Максумова¹, М. Х. Рабаданов¹, И. М. Абдулагатов¹. *

¹Дагестанский государственный университет,
Россия, 367000, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а

*E-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в редакцию 20.05.2018 г.

После доработки 20.05.2018 г.

Принята к публикации 20.05.2018 г.

Получены пленки оксида иттрия (Y_2O_3) методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с использованием трис(бутилциклопентаденил)иттрия ($Y(CpBut)_3$) и H_2O . Препаратор иттрия показал термическую стабильность и высокую реакционную способность в поверхностных реакциях с H_2O . *In situ* мониторинг процесса осаждения методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) показал, что рост оксида сопровождается абсорбцией воды в толщу пленки, которая может привести к процессам по типу химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ). Снижение объема напускаемой воды и увеличение времени продувки в АСО-цикле позволили снизить эффект ХОГФ. Толщина Y_2O_3 пленки, приходящаяся на один АСО-цикл (постоянная роста), при температуре 230°C менялась в зависимости от количества циклов и имела максимальное значение равное 1.7 Å/цикл. Покрытия, полученные при 230°C, имели поликристаллическую кубическую структуру и среднюю плотность 96% от объемной плотности Y_2O_3 . Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) показал, что содержание примесей углерода в пленке ниже предела чувствительности инструмента (~0.2 ат. %). С помощью спектроскопии резерфордского обратного рассеивания (СРОР) было получено отношение атомной концентрации O/Y равное ~1.58. Полученные пленки Y_2O_3 имели показатель преломления света равный 1.85 (при 632.8 нм), а с защитной пленкой АСО Al_2O_3 эта величина составляла 1.73.

DOI: 10.1134/S0544126919010022

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальной комбинации диэлектрических, оптических и термических свойств оксид иттрия и его сплавы в течение уже многих лет являются предметом исследований. Оксид иттрия имеет высокое значение диэлектрической проницаемости равное 10 [1], широкий диапазон оптической передачи 0.25–8 мкм [2] и высокую температуру плавления ~2439°C [1, 3]. В связи с близостью параметров кристаллической решетки и высокой химической совместимостью с кремнием, Y_2O_3 рассматривался как материал, способный потенциально заменить оксид кремния в качестве диэлектрического затвора в транзисторах [4, 5]. Пленки Y_2O_3 успешно опробованы в металл–изолятор–металл (МИМ) устройствах [6, 7]. Была продемонстрирована перспективность применения данного материала в качестве диэлектрика в электронных устройствах на основе графена и карбоновых нанотрубок [8]. Он также использовался в качестве волновода в оптических устройствах [9, 10], как буферный слой для сверхпровод-

ников [11, 12] и как высокотемпературное защитное покрытие [13, 14].

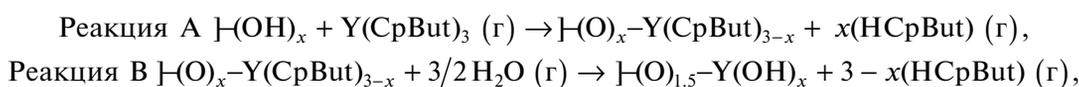
Пленки Y_2O_3 осаждаются как газофазными, так и жидкофазными методами. Как правило процессы нанесения пленок из паровой фазы включают в себя различные модификации методов физического осаждения из газовой фазы (ФОГФ) [15, 16] или химического осаждения из газовой фазы [17, 18]. Несмотря на то, что этими методами можно получать высококачественные пленки, низкий уровень контроля толщины покрытий и высокие температуры осаждения являются их существенными недостатками. С относительно недавних пор стало возможным осаждать оксид иттрия методом атомно-слоевого осаждения. Под названием “молекулярное наслаивание”, этот метод был разработан в начале шестидесятых годов прошлого столетия научной школой членкорр. АН СССР Валентина Борисовича Алесковского [19]. В отличие от других газофазных методов, в АСО рост пленок осуществляется “снизу–вверх” посредством повторяющихся, самоограничиваю-

щихся поверхностных реакций. Эта особенность позволяет равномерно покрывать наноструктурированные подложки и дисперсные материалы с контролем толщины на уровне Ангстрема [20].

В предыдущих работах по термическому АСО Y_2O_3 осаждение достигалось с использованием следующих типов прекурсоров иттрия: β -дикетонат – трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион)иттрия ($Y(thd)_3$) [4, 21–23], $Y(thd)_3$ (бипиридил) [23], $Y(thd)_3$ (1,10-фенантролин) [23]; циклопентадиенил – трис(циклопентадиенил)иттрий ($Y(Cp)_3$) [24], трис(метилциклопентадиенил)иттрий ($Y(CpMe)_3$) [24], трис(этилциклопентадиенил)иттрий ($Y(CpEt)_3$) [25]; трис(изопропилциклопентадиенил)иттрий ($Y(iPrCp)_3$) [26], ацетамидинат – трис(N,N' -диизопропилацетамидинат)иттрия ($Y(iPr_2amd)_3$) [27], трис(N,N' -диизопропил-2-диметиламино-гуанидинато) ($Y(DPDMG)_3$) [28], а также комбинация циклопентадиенил и ацетамидината ($iPrCp$) $_2$ $Y(iPr-amd)$ [29–31]. В этих экспериментах O_2 , озон (O_3), радикалы кислорода или H_2O использовались в качестве прекурсоров кислорода. Низкая реакционная способность β -дикетонатов иттрия, используемых в сочетании с O_2 [22], O_3 [4, 22, 23] и кислородными радикалами [21], приводит к осаждению пленок с относительно высоким содержанием примесного углерода (>1 ат. %). Прогресс в осаждении АСО пленок Y_2O_3 был достигнут благодаря применению циклопентадиенил [24, 25] и ацетамидинат [27] прекурсоров в сочетании с H_2O , где уровень примесей углерода был ≤ 0.5 ат. %. В последнее время значительное внимание уделялось прекурсорам с гетеролитическими лигандами ($iPrCp$) $_2$ $Y(iPr-amd)$, так как этот реагент находится в жидком состоянии при комнатной температуре и при нагревании обладает высоким давлением паров [29, 30, 32].

Однако при схожих режимах осаждения, используя ($iPrCp$) $_2$ $Y(iPr-amd)$ и H_2O , исследователями были получены не согласующиеся данные по содержанию примесей углерода. Так, в одном случае сообщалось о содержании примесей углерода ниже чувствительности РФС (0.5–1 ат. %) [29, 30], а в другом ~ 3.7 ат. % [31]. Применение O_3 вместо H_2O с ($iPrCp$) $_2$ $Y(iPr-amd)$ привело к увеличению содержания углерода до ~ 5.6 ат. % [31]. Присутствие углерода указывает на неидеальность протекающих на поверхности химических реакций. В процессах с использованием озона, из-за его высокой окислительной способности, между осаждаемой пленкой и кремниевой подложкой, может образоваться слой SiO_x или/и силиката иттрия с низким коэффициентом диэлектрической проницаемости [4, 26, 33]. В целом, циклопентадиениловые (Cp) реагенты демонстрируют более подходящую химию поверхности. Процессы АСО Y_2O_3 с использованием Cp прекурсоров иттрия оставляют за собой минимальное количество примесей углерода и показывают относительно высокие темпы роста в пределах 1.2–1.8 Å/цикл [24–26].

В данной работе был изучен процесс АСО Y_2O_3 с использованием трис(бутилциклопентадиенил)иттрия ($Y(CpBut)_3$) и воды. $Y(CpBut)_3$ является привлекательным, коммерчески доступным реагентом поскольку находится в жидком состоянии при комнатной температуре. Жидкие прекурсоры обладают более высокой летучестью и реакционной способностью по сравнению с другими прекурсорами иттрия, находящимися в твердом состоянии [29]. Предлагаемая схема осаждения АСО Y_2O_3 , состоящая из двух А–Б поверхностных реакций, представлена ниже.



где скобками обозначена поверхность, x – доля лигандов оставшихся после дозирования прекурсоров, а $HCpBut$ – побочный продукт поверхностных реакций (обозначено произвольно). В отличие от ранее опубликованных работ по АСО Y_2O_3 , данный процесс АСО был исследован в режиме реального времени (*in situ*) с использованием кварцевого пьезоэлектрического микрорезонатора (КПМ). Это позволило детально изучить механизм роста пленки Y_2O_3 . В частности, с помощью КПМ была обнаружена абсорбция H_2O в толщу осаждаемой пленки. Данные мониторинга роста пленки позволили оптимизировать процесс осаждения для минимизации негативных послед-

ствий данного эффекта. В данной работе впервые демонстрируется АСО Y_2O_3 с использованием $Y(CpBut)_3$ и воды. На основании полученных экспериментальных данных был предложен примерный механизм осаждения пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АСО пленки Y_2O_3 осаждались на оборудовании компании АСО НаноТех (г. Махачкала, Россия). Установка снабжена вакуумной камерой с горячими стенками, куда натекает вязкий поток инертного газа. В качестве газа-носителя использовался азот ультравысокой чистоты (УВЧ,

99.999%). В процессе АСО давление N_2 в реакторе поддерживалось на уровне ~ 1.0 Торр. Чистота $Y(CpBut)_3$ (CAS номер 312739-77-8, Sigma-Aldrich) составляла 99.9%. Вода использовалась хроматографического класса чистоты. Из-за чувствительности прекурсора иттрия к кислороду и влаге его загружали в контейнер для напуска в перчаточном пакете в атмосфере УВЧ N_2 . Для создания достаточного давления паров, $Y(CpBut)_3$ нагревали в барботере из нержавеющей стали до температуры $170^\circ C$. Прекурсор дозировался путем перенаправления части потока газа-носителя через барботер. Контейнер с водой находился при комнатной температуре. Перед началом процесса реагенты подвергались дегазации.

Оборудование, использованное для КПМ-мониторинга, было схоже с тем, что использовалось в других работах [34]. Разрешение КПМ по массе составляет примерно 0.3 нг/см². До начала АСО Y_2O_3 , КПМ сенсор покрывали в том же реакторе и при той же температуре пленкой АСО Al_2O_3 , толщиной примерно 60 Å, для чего использовались триметилалюминий (97%, CAS номер 75-24-1, Sigma-Aldrich) и H_2O . Осаждение Al_2O_3 проводилось для получения однородной, чистой поверхности. Погрешности для каждой из точек кривых насыщения прекурсора иттрия рассчитывались по стандартным отклонениям значений для 10–15 АСО-циклов.

В качестве подложек для осаждения Y_2O_3 использовали полированные с одной стороны кремниевые пластины Si $\langle 100 \rangle$ размером 2.5×2.5 см. Подложки очищались ацетоном, изопропанолом, высушивались потоком УВЧ азота и выдерживались в реакционной камере до начала осаждения в течение ~ 30 минут. Все использованные пластины Si $\langle 100 \rangle$ имели естественный слой оксида кремния толщиной ~ 20 Å.

Для определения толщины и показателя преломления полученных пленок использовали спектроскопический эллипсометр. Толщину измеряли при угле падения 75° для трех длин волн 418.5, 594.6 и 763.2 нм. Данные показателя преломления света определяли для диапазона длин волн от 418.5 до 754.7 нм. Представленные значения погрешности толщины АСО-пленок рассчитывались из значений толщины для трех образцов, напыляемых одновременно и расположенных по направлению потока газа на расстоянии примерно 1 см друг от друга. Показатель преломления определяли фиксацией в модели точных данных по толщине пленки АСО Y_2O_3 и подслоев, полученных методом отражения рентгеновских лучей (ОРЛ).

Данные отражения и дифракции рентгеновских лучей (ОРЛ и ДРЛ) были получены с помощью дифрактометра высокого разрешения с

рентгеновской медной трубкой, работающей при $\lambda = 1.54$ Å и током нити 40 мА. ОРЛ анализ использовался для определения плотности, поверхностной среднеквадратичной шероховатости и толщины полученных Y_2O_3 пленок. Для ДРЛ анализа образцы держали при $\omega = 1^\circ$, а сканирование детектором проводили от 25° до 60° (2θ). ДРЛ измерения проводились для определения кристаллической структуры и размера зерен пленок Y_2O_3 .

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были получены с использованием монокроматического AlK α рентгеновского источника (1486.6 эВ) с возможностью распыления Ag^+ . Энергия ионов аргона при травлении составляла примерно 1.5 кэВ. Фотоэлектроны собирали с помощью полусферического анализатора. Данные РФС позволили определить состав и уровень примесей углерода в пленках.

Метод спектроскопии резерфордовского обратного рассеивания использовался для определения отношения концентрации атомов кислорода и иттрия в полученных пленках. Анализ проводился на оборудовании RBS 400 компании Analytical endstation (США). Энергия ионов $^4He^+$ составляла 2 МэВ, а угол падения 165° .

Время введения прекурсоров в камеру и их продувки обозначены как $t_1/t_2/t_3/t_4$, где t_1 – время напуска $Y(CpBut)_3$, t_3 – время напуска H_2O и t_2, t_4 – время продувки после напуска первого и второго реагентов, в секундах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

А) Результаты КПМ мониторинга и оптимизация АСО Y_2O_3

На рис. 1 представлены данные изменения прироста массы, приходящиеся на один АСО цикл Y_2O_3 , в процессе осаждения пленки на аморфном Al_2O_3 , предварительно нанесенном на кристалл КПМ. Осаждение проводилось при $225^\circ C$ с временем напуска и продувки реагентов в цикле 1/60/1/60. Парциальное давление $Y(CpBut)_3$ при напуске через барботер в течение 1с составляло 300 мТорр, а H_2O – примерно 25 мТорр. Как видно из рис. 1, процесс осаждения начинается значительным приростом массы на первом АСО цикле Y_2O_3 (50.6 нг/см²). Предположительно, относительно высокая концентрация поверхностных ($-OH$) групп аморфного АСО Al_2O_3 [35] способствует эффективной реакции $Y(CpBut)_3$ с поверхностью. Данное поведение характерно для “поверхностно-стимулированного” механизма нуклеации АСО пленок [36]. Однако он быстро сменяется на тип-2 “поверхностно-ингибированный” механизм характерный для процессов осаждения поликристаллических пленок [37]. На третьем цикле система проходит через первый ло-

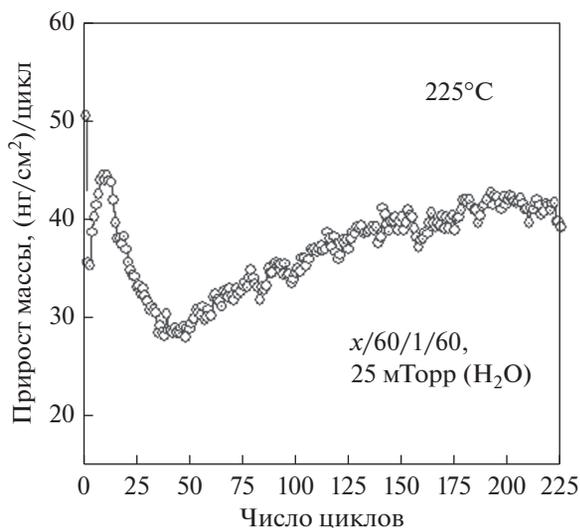


Рис. 1. Нуклеация АСО Y_2O_3 на аморфном Al_2O_3 .

кальный минимум. Период роста от первого локального минимума до максимума характеризуется ростом островков оксида и их разрастанием в сплошную пленку [38]. Чем выше плотность нуклеационных зародышей, тем меньше АСО циклов требуется для достижения локального максимума [39]. Через 40 циклов процесс проходит через второй минимум и после примерно 200 циклов прирост массы стабилизируется на уровне ~ 42.3 нг/см² за цикл. Появление второго локального минимума ранее объясняли разницей в темпах роста различных кристаллографических плоскостей зародышей [37]. После прохождения второго минимума выход на линейный рост потребовал значительного количества циклов.

После стабилизации прироста массы за цикл были проведены эксперименты по определению самоограничиваемости реакции $Y(CpBut)_3$ с поверхностными гидроксильными группами (реакции А). На рис. 2 представлены КПМ данные двух попыток установления зависимости прироста массы, приходящейся на один цикл, от времени напуска $Y(CpBut)_3$. Данные были получены при параметрах цикла $x/60/1/60$, где x — изменяемое время напуска $Y(CpBut)_3$ при фиксированном времени напуска H_2O , равное 1 с. При этом парциальное давление при напуске воды составляло ~ 25 мТорр, что соответствует 25×10^3 L (1 L = 1×10^{-6} Торр с). Из рис. 2 видно, что с увеличением времени напуска $Y(CpBut)_3$ прирост массы не достигал насыщения, это говорит о не самоограничиваемом характере поверхностной реакции, т.е. не выполняется одно из ключевых условий проведения АСО процесса. Данный результат мотивировал к более детальному изучению процессов, происходящих при осаждении пленки.

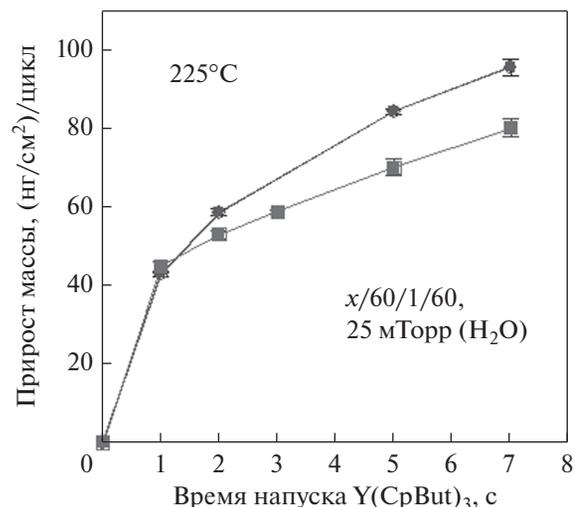


Рис. 2. КПМ-данные характера насыщения прекурсора иттрия для АСО Y_2O_3 .

На рис. 3 приведен сигнал КПМ, наблюдаемый в результате поочередного напуска $Y(CpBut)_3$ и H_2O в процессе АСО Y_2O_3 , который проводили с использованием параметров цикла $1/60/1/60$ при температуре $225^\circ C$. Данные были получены на начальном этапе (первые 15 циклов) роста пленки. Как видно из рисунка, напуск $Y(CpBut)_3$ ведет к приросту массы, а напуск воды к ее потере. Это происходит в соответствии с предложенным выше механизмом осаждения АСО Y_2O_3 , где напуск $Y(CpBut)_3$ приводит к росту массы (реакция А), а замена поверхностных $CpBut$ лигандов на гидроксильные группы (реакция Б) — к ее снижению. Прирост массы после напуска $Y(CpBut)_3$ составлял 51 нг/см² (Δm_A), а потеря массы после H_2O — примерно 7 нг/см², с общим приростом в 44 нг/см² (Δm_B). При этом, на шаге продувки $Y(CpBut)_3$ происходит значительное снижение массы, что связано с потерей лигандов в результате поверхностной рекомбинации, причем эти процессы возможно проходят в два этапа.

Рис. 4 иллюстрирует сигнал КПМ после примерно 500 АСО циклов при параметрах цикла $8/60/1/60$. Если напуск воды на начальном этапе осаждения Y_2O_3 приводил к потере массы (рис. 3), то с увеличением количества АСО-циклов, потеря массы сменилась ее ростом. Данное поведение объясняется абсорбцией воды в толщу осаждаемой пленки, что выражается резким скачком массы во время напуска и последующей диффузией воды из пленки на этапе продувки. Как видно из рисунка, на стадии продувки вода удаляется не полностью (масса не стабилизировалась). В результате каждый последующий напуск $Y(CpBut)_3$ реагирует в газовой фазе с диффундирующей из пленки водой, что приводит к эффекту химиче-

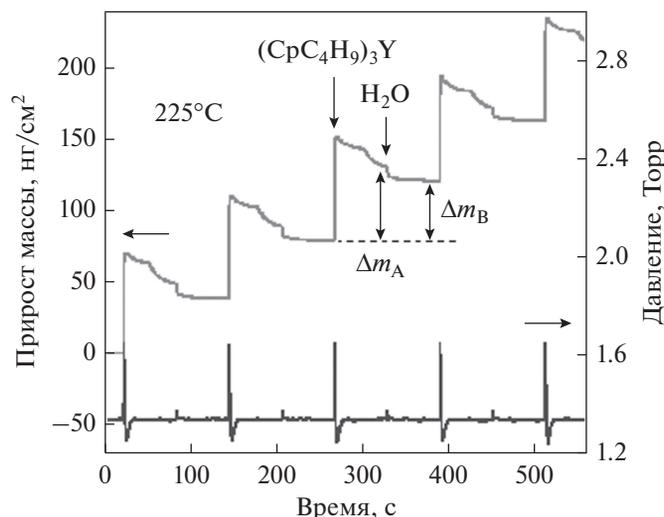


Рис. 3. Сигнал КПМ и датчика давления на начальном этапе роста АСО Y_2O_3 .

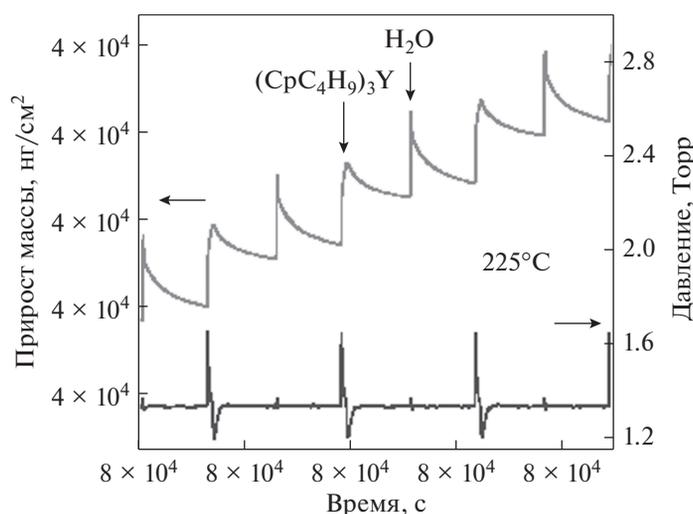


Рис. 4. Сигнал КПМ и датчика давления через 500 АСО Y_2O_3 циклов.

ского осаждения из газовой фазы, а значит и к неконтролируемому росту пленки. Процесс абсорбции воды постепенно начинался уже на стадии нуклеации пленки и усиливался с увеличением толщины пленки.

В ранних работах по термическому АСО Y_2O_3 , с использованием $Y(iPr_2amd)_3$ и H_2O , также упоминается влияние абсорбции H_2O на процесс осаждения [27]. Однако никаких подтверждающих данный эффект экспериментальных результатов авторами предоставлено не было. При этом авторами отмечалась необходимость продолжительной продувки после напуска воды для ее полной десорбции до напуска прекурсора иттрия [27]. Отсюда следует, что абсорбция воды происходит вне зависимости от типа прекурсора иттрия и

связана со свойствами самой пленки. Известно, что Y_2O_3 может реагировать с H_2O с образованием оксигидроокиси ($YOON$) и гидроксида иттрия ($Y(OH)_3$) даже при комнатной температуре [40]. Это связывают прежде всего с тем, что оксид иттрия химически активен и обладает основными свойствами [40, 41]. В кристаллической решетке Y_2O_3 имеются присущие ему дефекты в виде кислородных вакансий и дислокаций [42]. Эти дефекты могут служить центрами разложения H_2O . По одному из механизмов, при диссоциативном растворении молекулы воды, кислород заполняет вакансии в кислородной подрешетке, а протоны локализуются в позициях вблизи ионов кислорода, образуя центры $(OH)^-$ [43]. При этом протонирование оксида иттрия ведет к модификации

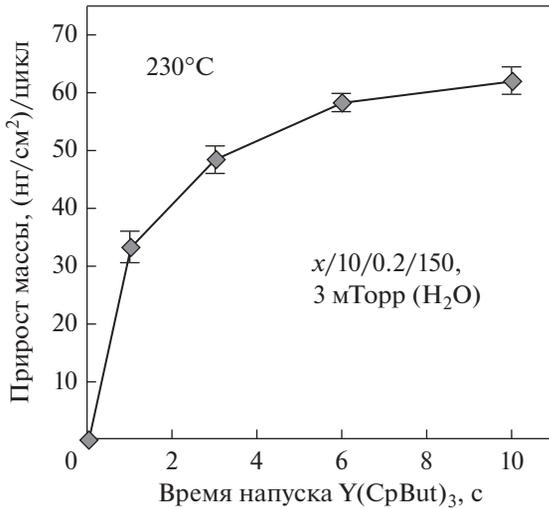


Рис. 5. КПМ-данные характера насыщения прекурсора иттрия после снижения объема напускаемой воды.

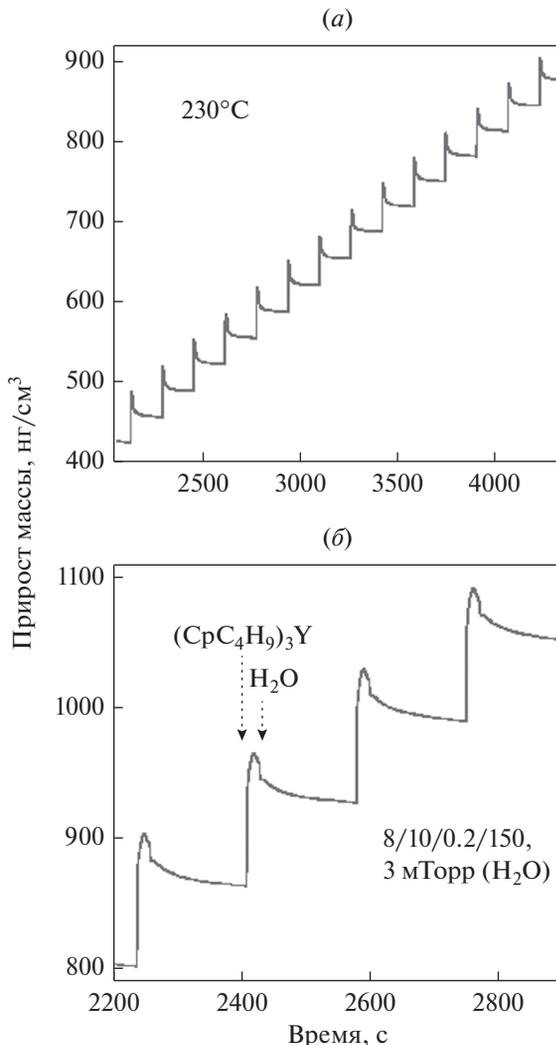


Рис. 6. КМП-данные процесса АСО Y_2O_3 : а – наблюдаемые на протяжении 14 циклов; б – приближенный вид 4-х циклов.

его электрических свойств [44]. Интересно, что термохимические расчеты указывают на то, что протекание реакции по схеме $Y_2O_3 + 3H_2O(g) \rightarrow 2Y(OH)_3$ ($\Delta G_{225^\circ C} = 9.45$ ккал/мол) [45] является маловероятным. Другие оксиды редкоземельных металлов также обладают основными свойствами [46]. Один из таких примеров – реакция пленки оксида лантана (La_2O_3) с H_2O с образованием гидроксида лантана в процессе термического АСО с использованием воды [47, 48]. Оксид иттрия обладает менее выраженными основными свойствами, чем оксид лантана [46], поэтому можно предположить, что удаление воды на стадии ее продувки в случае АСО Y_2O_3 будет более эффективным, чем для La_2O_3 .

Во избежание осложнений, связанных с абсорбцией воды, дальнейший процесс АСО Y_2O_3 проводили с меньшей дозой напускаемой воды и большим временем ее продувки. На рис. 5 представлены КПМ данные повторного исследования зависимости прироста массы за цикл от времени напуска $Y(CpBut)_3$. Эксперимент проводился при $230^\circ C$, где время напуска и продувки в цикле составляло $x/10/0.2/150$, x – изменяемое время напуска $Y(CpBut)_3$, а 0.2 – фиксированное время напуска H_2O . Парциальное давление напускаемой воды при этом составляло 3 мТорр, что соответствует размеру дозы 6×10^2 Л. Этот объем более чем в 40 раз ниже объема воды, использованного в предыдущих экспериментах. Время продувки после напуска воды было продлено с 60 с до 150 с. Как видно из графика, с увеличением времени напуска $Y(CpBut)_3$ происходит плавное насыщение поверхности.

На рис. 6 представлены КПМ данные процесса осаждения Y_2O_3 при $230^\circ C$ с использованием оптимальных параметров цикла 8/10/0.2/150. Длительный напуск реагента иттрия необходим для достижения полного насыщения поверхности реакцией гидроксильных групп и $Y(CpBut)_3$. На рис. 6а показан сигнал КПМ, наблюдаемый после 350 циклов. Данные демонстрируют линейность роста пленки и высокую воспроизводимость процесса от цикла к циклу. Приблизительный вид КПМ данных показан на рис. 6б. Здесь напуск $Y(CpBut)_3$ приводит к увеличению массы на 102 нг/см^2 , а доза H_2O – к ее снижению на 31 нг/см^2 , где результирующий прирост массы составляет 62 нг/см^2 за цикл. Пик абсорбции воды на данном этапе не наблюдали, однако, он было заметным после примерно 500 АСО-циклов.

Используя данные рис. 3, где отношение $\Delta m_B/\Delta m_A = 0.87$ и рассчитанные из (А–Б) реакций атомные массы $\Delta m_A(YO_{1.5}) = 113$ а. е. м. и $\Delta m_B(Y(CpBut)_3 - xHCpBut) = 452 - 122x$, откуда находим, что $x = 2.6$. Получается, что доля $CpBut$ лигандов, оставшихся после реакции (А), равна

примерно 13.3%. Схожий результат был получен в другой работе, где проводился КПМ-мониторинг процесса АСО Y_2O_3 с использованием $Y(CH_3Cp)_3$ и H_2O [49]. Согласно этим данным ~17% лигандов CH_3Cp остаются на поверхности пленки после дозирования $Y(CH_3Cp)_3$ [49]. Различие в количестве остаточных лигандов после напуска $Y(CH_3Cp)_3$ и $Y(CpBut)_3$ предположительно связано с разницей в размере лигандов и связанными с этим стерическими эффектами. Из приведенных данных можно предположить, что в результате реакции (А) на несколько атомов иттрия приходится один $CpBut$ лиганд, т.е. осаждение протекает с частичным разложением прекурсора иттрия.

Б) Рост АСО Y_2O_3 пленки на кремниевой подложке

В представленных ниже данных, пленки оксида иттрия осаждались с оптимальным временем дозирования и продувки в цикле 8/10/0.2/150. Зависимость толщины пленки Y_2O_3 , от числа АСО-циклов представлена на рис. 7. Осаждение проводилось при 230°C на кремниевой подложке Si (100) со слоем естественного оксида кремния. Толщина пленок измерялась спектроскопическим эллипсометром. Данные рис. 7 указывают на характер роста пленки близкий к линейному с увеличением количества АСО-циклов. Расчеты постоянной роста, полученные отношением толщины к количеству АСО-циклов для каждой точки рис. 7, показали, что ее значение увеличивается от 1.4 до 1.7 Å/цикл при осаждении от 50 до 200 циклов соответственно. Выше 200 циклов постоянная роста не меняется. Увеличение постоянной роста с количеством циклов часто наблюдается при АСО-кристаллических пленок. Причина такого поведения системы может быть в длительном нуклеационном периоде, увеличении размера зерен и шероховатости с увеличением толщины пленки [50]. Разница по толщине между образцами, распложенными на расстоянии примерно 10 см друг от друга по направлению потока газа, после 300 АСО-циклов, составляла примерно 7.8%.

Зависимость постоянной роста от температуры осаждения исследовалась в пределах от 200 до 320°C. Полученные результаты представлены на рис. 8. В этом эксперименте на кремниевые подложки наносили по 50 циклов АСО Y_2O_3 . При температуре 255°C постоянная роста достигла максимального значения в ~1.6 Å/цикл, в связи с чем данная температура может считаться оптимальной для АСО Y_2O_3 с использованием $Y(CpBut)_3$ и H_2O . Снижение постоянной роста при температуре выше 270°C может быть связано с уменьшением концентрации поверхностных реакционных групп в результате термического разложения прекурсора иттрия. Полученные значения постоянной ро-

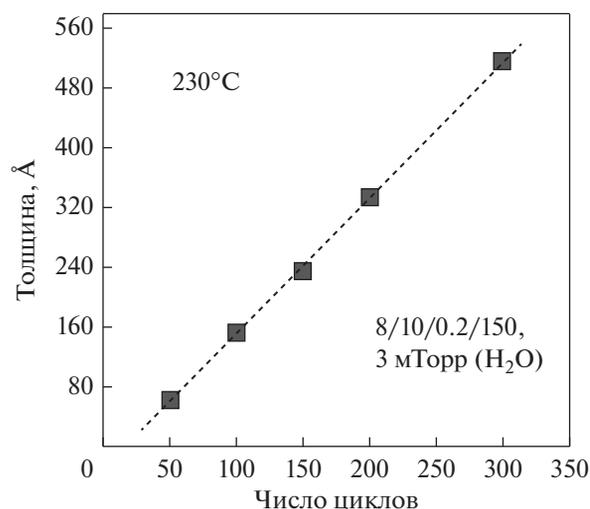


Рис. 7. Зависимость толщины пленки Y_2O_3 от количества АСО циклов. Данные спектроскопического эллипсометра.

ста близки к данным приведенным в научной литературе для термического АСО Y_2O_3 , проводимого в диапазоне температур 225–300°C с использованием циклопентадиениловых прекурсоров YCp_3/H_2O (1.4–1.6 Å/цикл) [24], $Y(CpMe)_3/H_2O$ (~1.3 Å/цикл) [24], $Y(CpEt)_3/H_2O$ (1.7 Å/цикл) [25], $Y(iPrCp)_3/O_3$ (1.7 Å/цикл) [26]. Эти результаты говорят о том, что удлинение алкильной группы на Cp -лиганде не влияет заметным образом на реакционную способность прекурсора иттрия, и соответственно, на постоянную роста. Полученные нами значения темпа роста пленки выше чем для АСО систем $Y(thd)_3/O_3$ (~0.23 Å/цикл) [23], $Y(iPr_2amd)_3/H_2O$ (0.8 Å/цикл) [27], $(iPrCp)_2Y(iPr-amd)/H_2O$ (0.6 или 1.3 Å/цикл) [29, 31], $(iPrCp)_2Y(iPr-amd)/O_3$ (1.3 Å/цикл) [31], $Y(DPDMG)_3/H_2O$ (1.3 Å/цикл) при их осаждении в интервале 225–350°C.

В) Анализ полученных АСО Y_2O_3 пленок (ОРЛ, ДРЛ, РФС, СРОР)

Плотность и среднеквадратичную шероховатость полученных покрытий Y_2O_3 определяли с помощью ОРЛ. Пленки, полученные осаждением при 230°C, имели плотность в пределах 93–98% от справочных данных для объемного Y_2O_3 (5.03 г/см³) [1]. Для сравнения, плотность АСО-пленок оксида иттрия, полученных с использованием $Y(DPDMG)_3$ и H_2O , в диапазоне температур от 175 до 250°C, варьировалась в пределах 83.5–87.5%. Полученная нами пленка толщиной 340 Å имела шероховатость 11.8 Å, а пленка толщиной 60 Å – чуть ниже 7 Å. Шероховатость пленки может варьироваться в зависимости от ее толщины и температуры осаждения [24]. Данные по шероховатости АСО Y_2O_3

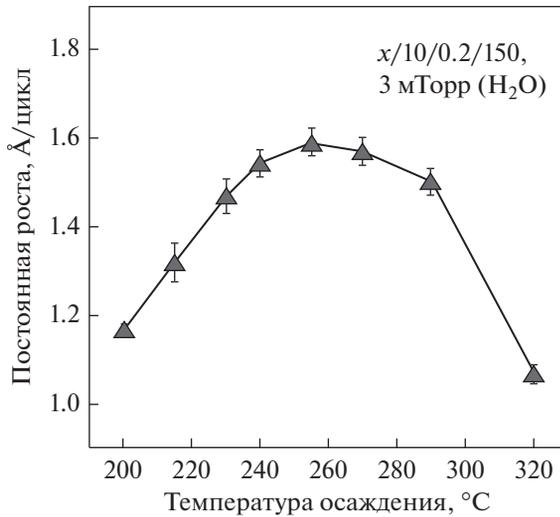


Рис. 8. Зависимость постоянной роста АСО Y_2O_3 от температуры осаждения. Данные спектроскопического эллипсометра.

пленок, полученные в других работах, значительно разнятся. Так, в одном случае пленки толщиной 500 Å, полученные при 250°C с использованием $Y(CrEt)_3/H_2O$, имели шероховатость 4 Å [25], а в другом случае при 280°C с использованием $Y(Pr_2amd)_3/H_2O$ – 28 Å [27]. Соответствие значений толщины пленок, полученных эллипсометрией было подтверждено методом ОРЛ.

Кристаллическую структуру полученных пленок Y_2O_3 определяли методом дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ). Дифрактограмма АСО пленки Y_2O_3 толщиной 455 Å, полученной при 230°C, приведена на рис. 9. До осаждения пленки Y_2O_3 на подложку предварительно наносили пленку АСО Al_2O_3 толщиной 48 Å. Расположение индексов Миллера и относительная интенсивность дифракционных линий совпадают со справочными данными для кубического поликристаллического Y_2O_3 (PDF-номер 88-5592, JCPDS-ICDD, 2002). На рис. 9 видно, что дифракционные линии кристаллографических плоскостей (222) и (440) имеют наибольшую интенсивность. Используя формулу Шеррера и данные полной ширины на уровне половинной амплитуды (FWHM) наиболее интенсивной дифракционной линии (222) рассчитан размер зерна равный примерно 11.2 нм. Пики кристаллического $Y(OH)_3$, которые могли бы сформироваться как продукты реакции Y_2O_3 с водой, обнаружены не были. Кристаллическая структура полученной нами пленки совпадает с данными, представленными в других работах по термическому АСО Y_2O_3 . Как правило, Y_2O_3 пленки полученные термическим АСО имеют кубическую структуру с преференциальными плоскостями роста (222), (400) и (440). Полученные на-

ми пленки и с использованием YCr_3/H_2O или $Y(CrEt)_3/H_2O$ при 250°C имели наиболее интенсивный пик (222), однако, в случае $Y(CrMe)_3/H_2O$ получали пленки с наиболее интенсивным пиком (400) [24, 25]. При схожих температурных режимах осаждения, в отдельных случаях, пленки Y_2O_3 , полученные с использованием O_3 , демонстрировали более низкую кристалличность в сравнении с АСО-системами, в которых использовалась вода [31]. Кубическая пленка оксида иттрия может потенциально применяться в оптике, поскольку поликристаллические материалы с иной кристаллической структурой демонстрируют большее рассеивание света [2].

Элементный анализ полученной при 230°C пленки Y_2O_3 проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В связи с тем, что влага и углерод могут быть адсорбированы на поверхности Y_2O_3 пленки [27], РФС сканирование проводили после травления ионами аргона. На рис. 10 показан РФС спектр оксида иттрия толщиной ~150 Å после травления. Как видно из рисунка, на спектре отсутствует острый пик углерода (C1s) с энергией связи ~285 эВ, что свидетельствует о содержании примесей углерода в пленке ниже чувствительности инструмента (~0.2 ат. %). Схожий результат был получен для пленок термического АСО Y_2O_3 с использованием YCr_3 , $Y(CrMe)_3$ [24], $Y(CrEt)_3$ [25], $Y(Pr_2amd)_3$ [27] в комбинации с H_2O и для случая $Y(iPrCr)_3$ с O_3 [26]. Использование гетеролитического регента $(iPrCr)_2Y(iPr-amd)$ и H_2O в одном случае приводило к содержанию примесей углерода на уровне 3.7 ат. % [31], а в другом – ниже разрешения РФС-инструмента (0.5–1 ат. %) [29, 30]. Пленки, полученные с использованием $Y(DPDMG)_3/H_2O$ имели примеси углерода и азота на уровне ~2 и ~3 ат. % [28], а в случае и $Y(thd)_3/O_3$ ~1.4 и ~0.2 ат. % [23] соответственно. Полученный нами результат еще раз демонстрирует, что с использованием Cr прекурсоров иттрия в комбинации с H_2O можно получить пленки без примесей углерода. Во многих работах по термическому АСО Y_2O_3 были подробно исследованы РФС спектры высокого разрешения пиков иттрия (Y2p) и кислорода (O1s). В частности показано раздвоение пика O1s, связанное с поверхностной гидроксидацией и присутствием поверхностных углеродных примесей [27]. Модификация поверхности происходит в результате контакта пленки Y_2O_3 с воздухом [10]. В данной работе также наблюдали раздвоение пика кислорода (данные не показаны). После примерно 4-х минут травления двойной пик кислорода постепенно перешел в острый пик (O1s) с энергией связи соответствующей кислороду в Y_2O_3 .

РФС анализ также позволил получить информацию о количественном содержании атомов ит-

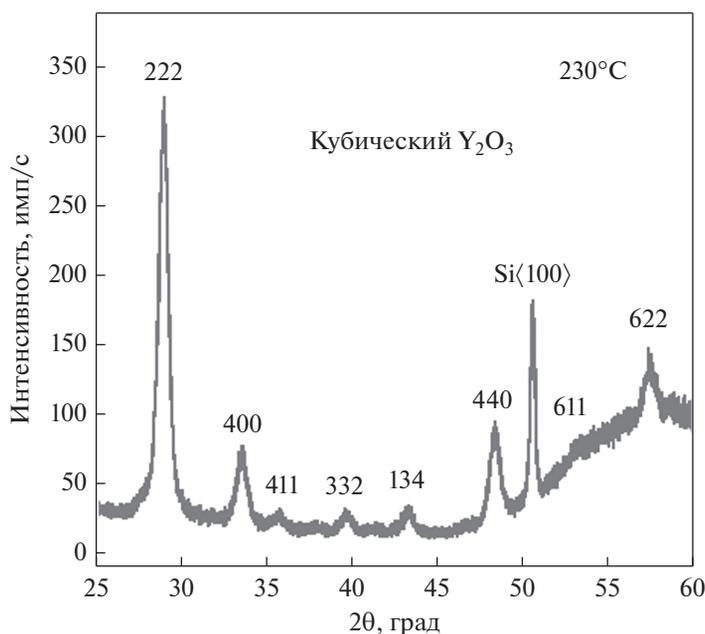


Рис. 9. ОРД-дифрактограмма АСО Y_2O_3 пленки толщиной 455 Å.

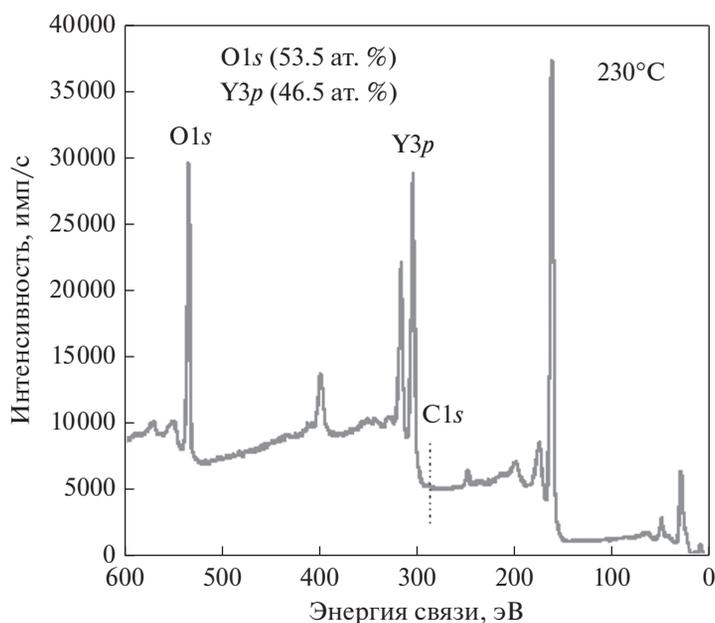


Рис. 10. РФС-спектр АСО пленки Y_2O_3 толщиной 150 Å полученный после распыления ионами аргона.

трия и кислорода. После травления ионами аргона, концентрация атомов иттрия и кислорода была 44.1 и 55.9 ат. % соответственно. Отсюда, отношение O/Y равно 1.3, что ниже значения 1.5 для стехиометрического Y_2O_3 . Схожее расхождение ранее наблюдалось при РФС анализе АСО Y_2O_3 покрытий, полученных с использованием $Y(DPDMG)_3/H_2O$, где отношение Y/O равнялось 1.24 [28]. Данное отклонение, скорее всего, связано с преференциальным травлением легких элементов ионами аргона [51]. Для более точного

определения атомной концентрации элементов пленки использовали спектрометрию резерфордского обратного рассеивания для чего выбрали пленку толщиной 520 Å полученной при 230°C. Спектр СРОР представлен на рис. 11. В данном случае отношение O/Y равнялось 1.58, что ближе к стехиометрическому значению. СРОР анализ пленок АСО Y_2O_3 полученных с использованием $Y(^iPr_2amd)_3/H_2O$ [27] и $Y(DPDMG)_3/H_2O$ [28] также показал избыток кислорода на ~33% от стехиометрического. Повышенное содержание кислорода

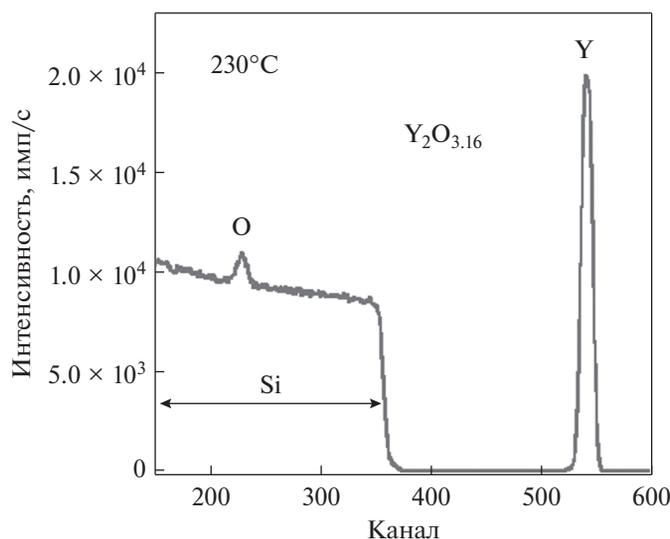


Рис. 11. SRP-спектр АСО Y_2O_3 пленки толщиной 520 Å.

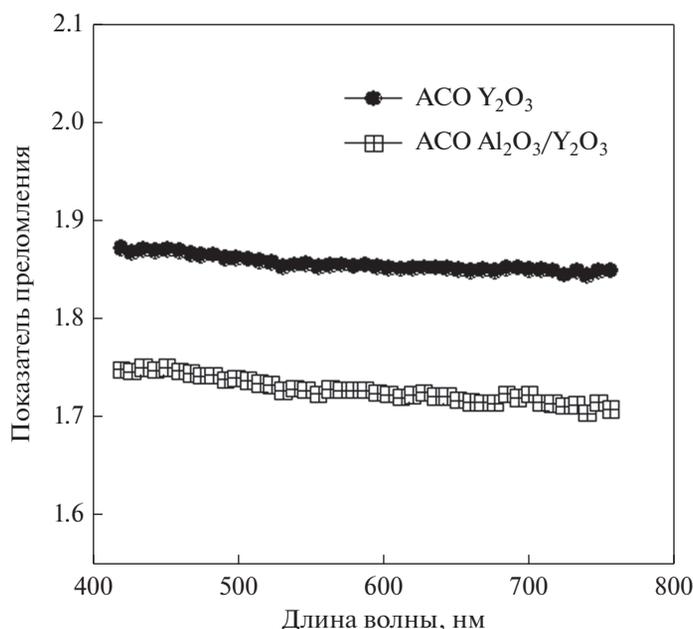


Рис. 12. Значения показателя преломления АСО Y_2O_3 с защитным АСО Al_2O_3 покрытием и без.

объясняется присутствием физисорбированной воды и/или поверхностного слоя гидроксида иттрия, который образуется в результате контакта с воздухом [10]. В соответствии с РФС-данными, в SRP-спектре также отсутствует пик примесей углерода.

Г) Оптические свойства АСО Y_2O_3 пленки

Данные зависимости показателя преломления света (n) от длины волны для полученной нами пленки АСО Y_2O_3 представлены на рис. 12. На данном рисунке также представлены данные оп-

тических свойств АСО Y_2O_3 с защитным АСО покрытием Al_2O_3 . Пленки осаждались при 230°C с использованием времени напуска и продувки 8/10/0.2/150 для АСО Y_2O_3 и 1/25/1/25 – для АСО Al_2O_3 . ОРЛ данные для толщины пленок использовались при моделировании их оптических свойств. Пленка АСО Y_2O_3 толщиной 335.7 Å, без защитного покрытия, имела показатель преломления ~1.85 (632.8 нм), что незначительно ниже справочных данных для объемного Y_2O_3 (1.93) [52]. Схожие значения показателя преломления были получены для АСО Y_2O_3 , осажденных с использованием $Y(iPrCp)_3/O_3$ (1.77) [26], $Y(iPr_2amd)_3/H_2O$ (1.8,

при 632.8 нм) [27], $(\text{PrCp})_2\text{Y}(\text{Pr-amd})/\text{H}_2\text{O}$ (<1.8, при 632.8 нм) [29]. Ранее отмечалось, что показатель преломления пленок Y_2O_3 зависит от метода их осаждения и, как правило, их значение на 2–10% ниже значений для объемного Y_2O_3 [53]. Увеличить показатель преломления АСО-пленок Y_2O_3 можно путем их высокотемпературного отжига (600–800°C) за счет увеличения их плотности и снижения содержания примесей. При этом необходимо учитывать, что пленка Y_2O_3 может реагировать с подложкой [26]. Оптические свойства поликристаллического Y_2O_3 во многом определяются отражением и рассеиванием света с его поверхности [2, 53]. Более того, абсорбция значительного количества воды на воздухе, или после обмакивания в воде, ведет к деградации оптических свойств Y_2O_3 в инфракрасной области спектра [53, 54]. В данной работе пленка АСО Al_2O_3 использовалась в качестве антиотражательного и защитного покрытия. Пленку АСО Al_2O_3 наносили в режиме *in situ* сразу после осаждения АСО Y_2O_3 . Из ОРЛ анализа толщина полученной пленки Y_2O_3 составляла ~ 310 Å, а оксида алюминия – ~ 30 Å. Плотность пленки оксида иттрия была 93%. Как видно из рис. 12, присутствие оксида алюминия ведет к снижению показателя преломления в среднем на 7% в сравнении с образцом без покрытия Al_2O_3 . Интересно, что эти данные хорошо согласуются с ранее опубликованными показателями преломления для Y_2O_3 в вакууме ~ 1.7 (580 нм) [15, 55]. Полученный результат говорит о том, что тонкая АСО Al_2O_3 пленка эффективно снижает влияние рассеивания и абсорбированной воды на оптические свойства АСО Y_2O_3 . Показатель поглощения света (k) пленки Y_2O_3 как с покрытием Al_2O_3 , так и без него, в измеренной области длины волны, равнялся нулю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

АСО кристаллических Y_2O_3 пленок с постоянной роста 1.7 Å/цикл было продемонстрировано с использованием $\text{Y}(\text{CpBut})_3$ и H_2O . *In situ* мониторинг процесса при 230°C позволил определить период нуклеации пленки Y_2O_3 на Al_2O_3 , а также наблюдать побочный процесс абсорбции воды. Абсорбция воды усиливалась с увеличением толщины пленки, что приводило к неконтролируемому осаждению Y_2O_3 по типу ХОГФ. Для достижения самоограничивающейся поверхностной реакции $\text{Y}(\text{CpBut})_3$ потребовалось снижение объема напускаемой воды и ее длительная продувка. Необходимость контроля напуска воды говорит о затруднительности проведения процесса в самоограничивающемся режиме по воде. Возможно, что для осаждения относительно тонких пленок размер дозируемой воды не критичен. Получен-

ные результаты указывают на важность *in situ* мониторинга АСО процессов, в особенности при осаждении оксидов редкоземельных металлов, проводимых с использованием H_2O . Несмотря на наблюдаемые побочные процессы в ходе осаждения, $\text{Y}(\text{CpBut})_3$ показал высокую реакционную способность в поверхностных реакциях с H_2O , что позволило получить высококачественные АСО Y_2O_3 пленки при 230°C с содержанием примесей углерода ниже чувствительности РФС. Оптимальной температурой осаждения пленки является 255°C, где постоянная роста имеет максимальное значение. Было также продемонстрировано, что осаждение пленки Al_2O_3 является эффективным способом снижения влияния рассеивания и поверхностной адсорбции воды на оптические свойства АСО Y_2O_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 89th Edition. Ed. Lide D.R. CRC Press, Boca Raton, FL. 2008–2009.
2. Harris D.C. Durable 3–5 μm transmitting infrared window materials // *Infrared Physics & Technology*. 1998. V. 39. № 4. P. 185–201.
3. Swamy V., Dubrovinskaya N.A., Dubrovinsky L.S. High-temperature powder x-ray diffraction of yttria to melting point // *J. Materials Research*. 1999. V. 14. № 2. P. 456–459.
4. Gusev E.P., Cartier E., Buchanan D.A., Gribelyuk M., Copel M., Okorn-Schmidt H., D'Emic C. Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues // *Microelectronic Engineering*. 2001. V. 59. № 1–4. P. 341–349.
5. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High-kappa gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // *J. Applied Physics*. 2001. V. 89. № 10. P. 5243–5275.
6. Tsui B.Y., Hsu H.H., Cheng C.H. High-Performance Metal-Insulator-Metal Capacitors With $\text{HfTiO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ Stacked Dielectric // *Ieee Electron Device Letters*. 2010. V. 31. № 8. P. 875–877.
7. Wu Y.H., Lin C.C., Hu Y.C., Wu M.L., Wu J.R., Chen L.L. High-Performance Metal-Insulator-Metal Capacitor Using Stacked $\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ as Insulator // *Ieee Electron Device Letters*. 2011. V. 32. № 8. P. 1107–1109.
8. Wang Z., Xu H., Zhang Z., Wang S., Ding L., Zeng Q., Yang L., Pei T., Liang X., Gao M., Peng L.-M. Growth and Performance of Yttrium Oxide as an Ideal High-kappa Gate Dielectric for Carbon-Based Electronics // *Nano Letters*. 2010. V. 10. № 6. P. 2024–2030.
9. Huignard A., Aron A., Aschehoug P., Viana B., Théry J., Laurent A., Perrière J. Growth by laser ablation of Y_2O_3 and Tm : Y_2O_3 thin films for optical applications // *J. Materials Chemistry*. 2000. V. 10. № 2. P. 549–554.
10. Niu D., Ashcraft R.W., Parsons G.N. Water absorption and interface reactivity of yttrium oxide gate dielectrics on silicon // *Applied Physics Letters*. 2002. V. 80. № 19. P. 3575–3577.

11. *Jollet F., Noguera C., Gautier M., Thomat N., Duraud J.P.* Influence of Oxygen Vacancies on the Electronic-Structure of Yttrium-Oxide // *J. American Ceramic Society*. 1991. V. 74. № 2. P. 358–364.
12. *Mui D., Martinez J.C., Wiehl L., Raitieri R., Adrian H.* Alpha-Axis growth of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films on silicon // *Materials Letters*. 2005. V. 59. № 10. P. 1243–1247.
13. *Lu F.X., Guo H.B., Guo S.B., He Q., Li C.M., Tang W.Z., Chen G.C.* Magnetron sputtered oxidation resistant and antireflection protective coatings for freestanding diamond film IR windows. // *Diamond and Related Materials*. 2009. V. 18. № 2–3. P. 244–248.
14. *Dukel'skii K.V., Evstrop'ev S.K.* Forming protective nanosize Y(2)O(3) coatings on crystal phosphors // *J. Optical Technology*. 2008. V. 75. № 11. P. 737–740.
15. *Atanassov G., Thielsch R., Popov D.* Optical-Properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ Thin-Films Deposited by Electron-Beam Evaporation // *Thin Solid Films*. 1993. V. 223. № 2. P. 288–292.
16. *Matsumoto M., Yamaguchi N., Matsubara H.* Low thermal conductivity and high temperature stability of ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃ coatings produced by electron beam PVD // *Scripta Materialia*. 2004. V. 50. № 6. P. 867–871.
17. *Bakovets V.V., Levashova T.M., Ratushnyak V.T., Bakh-turova L.F.* Chemical vapor deposition of Y₂O₃ films using Y(dpm)(3) // *Inorganic Materials*. 2002. V. 38. № 4. P. 371–373.
18. *Pulver M., Nemetz W., Wahl G.* CVD of ZrO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ from metalorganic compounds in different reactors // *Surface & Coatings Technology*. 2000. V. 125. № 1–3. P. 400–406.
19. *Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M.* From V. B. Aleskovskii's "Framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition // *Chemical Vapor Deposition*. 2015. V. 21. № 10–12. P. 216–240.
20. *George S.M.* Atomic Layer Deposition: An Overview. // *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. № 1. P. 111–131.
21. *Van T.T., Chang J.P.* Radical-enhanced atomic layer deposition of Y₂O₃ via a beta-diketonate precursor and O radicals // *Surface Science*. 2005. V. 596. № 1–3. P. 1–11.
22. *Mölsä H., Niinistö L., Utrainen M.* Growth of yttrium oxide thin films from β-diketonate precursor // *Advanced Materials for Optics and Electronics*. 1994. V. 4. № 6. P. 389–400.
23. *Putkonen M., Sajavaara T., Johansson L.S., Niinistö L.* Low-temperature ALE deposition of Y₂O₃ thin films from beta-diketonate precursors // *Chemical Vapor Deposition*. 2001. V. 7. № 1. P. 44–50.
24. *Niinisto J., Putkonen M., Niinisto L.* Processing of Y₂O₃ thin films by atomic layer deposition from cyclopentadienyl-type compounds and water as precursors // *Chemistry of Materials*. 2004. V. 16. № 15. P. 2953–2958.
25. *Majumder P., Jursichb G., Kueltzob A., Takoudis C.* Atomic layer deposition of Y₂O₃ films on silicon using tris(ethylcyclopentadienyl) yttrium precursor and water vapor // *J. Electrochemical Society*. 2008. V. 155. № 8. P. G152–G158.
26. *Xu R.S., Selvaraj S.K., Azimi N., Takoudis C.G.* Growth Characteristics and Properties of Yttrium Oxide Thin Films by Atomic Layer Deposition from Novel Y(iPrCp)(3) Precursor and O-3 // *Atomic Layer Deposition Applications* 8. 2012. V. 50. № 13. P. 107–116.
27. *de Rouffignac P., Park J.S., R.G. Gordon.* Atomic layer deposition of Y(2)O(3) thin films from yttrium tris(N,N'-diisopropylacetamidinate) and water // *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17. № 19. P. 4808–4814.
28. *Mai L.K., Boysen N., Subaşı E., de los Arcos T., Rogalla D., Grundmeier G., Bock C., Lu H-L., Devi A.* Water assisted atomic layer deposition of yttrium oxide using tris(N,N'-diisopropyl-2dimethylamido-guanidinato) yttrium(III): process development, film characterization and functional properties // *Rsc Advances*. 2018. V. 8. № 9. P. 4987–4994.
29. *Park I.S., Jung Y.C., Seong S., Ahn J., Kang J., Nohd W., Lansalot-Matrasd C.* Atomic layer deposition of Y₂O₃ films using heteroleptic liquid (iPrCp)(2)Y(iPr-amd) precursor. // *J. Materials Chemistry C*. 2014. V. 2. № 43. P. 9240–9247.
30. *Lee J.S., Kim W.H., Oh I.K., Kim M.K., Lee G., Lee C.W., Park J., Lansalot-Matras C., Noh W., Kim H.* Atomic layer deposition of Y₂O₃ and yttrium-doped HfO₂ using a newly synthesized Y(iPrCp)(2)(N-iPr-amd) precursor for a high permittivity gate dielectric // *Applied Surface Science*. 2014. V. 297. P. 16–21.
31. *Seppälä S., Niinistö J., Blanquart T., Kaipio M., Mizohata K., Räisänen J., Lansalot-Matras C., Noh W., Ritala M., Leskelä M.* Heteroleptic Cyclopentadienyl-Amidinate Precursors for Atomic Layer Deposition (ALD) of Y, Pr, Gd, and Dy Oxide Thin Films // *Chemistry of Materials*. 2016. V. 28. № 15. P. 5440–5449.
32. *Kang J.H., Jung Y.C., Seong S., Taehoon L., Ahn J., Noh W., Park I.S.* Structural, chemical, and electrical properties of Y₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition with an (iPrCp)(2)Y(iPr-amd) precursor // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017. V. 63. P. 279–284.
33. *Lim B.S., Rahtu A., de Rouffignac P., Gordon R.G.* Atomic layer deposition of lanthanum aluminum oxide nano-laminates for electrical applications // *Applied Physics Letters*. 2004. V. 84. № 20. P. 3957–3959.
34. *Elam J.W., Groner M.D., George S.M.* Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition // *Review of Scientific Instruments*. 2002. V. 73. № 8. P. 2981–2987.
35. *Ott A.W., Klaus J.W., Johnson J.M., George S.M.* Al₃O₃ thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry // *Thin Solid Films*. 1997. V. 292. № 1–2. P. 135–144.
36. *Elliott S.D.* Improving ALD growth rate via ligand basicity: Quantum chemical calculations on lanthanum precursors // *Surface & Coatings Technology*. 2007. V. 201. № 22–23. P. 9076–9081.
37. *Nilsen O., Karlsen O., Kjekshus A., Fjellvag H.* Simulation of growth dynamics in atomic layer deposition. Part II. Polycrystalline films from cubic crystallites // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. № 11. P. 4538–4549.
38. *Puurunen R.L., Vandervorst W.* Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenome-

- nological model // *J. Applied Physics*. 2004. V. 96. № 12. P. 7686–7695.
39. *Wind R.W., Fabreguette F.H., Sechrist Z.A., George S.M.* Nucleation period, surface roughness, and oscillations in mass gain per cycle during W atomic layer deposition on Al_2O_3 // *J. Applied Physics*. 2009. V. 105. № 7. P. 074309-1–074309-13.
40. *Kuroda Y., Hamano H., Mori T., Yoshikawa Y., Nagao M.* Specific adsorption behavior of water on a Y_2O_3 surface // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 17. P. 6937–6947.
41. *Kurushkin M., Kurushkin D.* Acid–Base Behavior of 100 Element Oxides: Visual and Mathematical Representations // *J. Chemical Education*. 2018. V. 95. № 4. P. 678–681.
42. *Zheng J.X., Ceder G., Maxisch T., Chim W.K., Choi W.K.* Native point defects in yttria and relevance to its use as a high-dielectric-constant gate oxide material: First-principles study // *Physical Review B*. 2006. V. 73. № 10. P. 104101-1–104101-7.
43. *Putilov L.P., Varaksin A.N., Tsidilkovski V.I.* Defect formation and water incorporation in Y_2O_3 // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2011. V. 72. № 9. P. 1090–1095.
44. *Norby T., Kofstad P.* Direct-Current Conductivity of Y_2O_3 as a Function of Water-Vapor Pressure // *J. American Ceramic Society*. 1986. V. 69. № 11. P. 780–783.
45. HSC Chemistry // 2002. Outotec. P. Version 5.1.
46. *Moeller T., Kremers H.E.* The Basicity Characteristics of Scandium, Yttrium, and the Rare Earth Elements // *Chemical Reviews*. 1945. V. 37. № 1. P. 97–159.
47. *Nolan M., Elliott S.D.* Competing Mechanisms in Atomic Layer Deposition of Er_2O_3 versus La_2O_3 from Cyclopentadienyl Precursors // *Chemistry of Materials*. 2010. V. 22. № 1. P. 117–129.
48. *Päiväsaari J., Dezelah C.L., Back D., El-Kaderi H.M., Heeg M.J., Putkonen M., Niinistö L., Winter C.H.* Synthesis, structure and properties of volatile lanthanide complexes containing amidinate ligands: application for Er_2O_3 thin film growth by atomic layer deposition // *J. Materials Chemistry*. 2005. V. 15. № 39. P. 4224–4233.
49. *Elam J.W.* Emerging Applications for ALD in Energy Technologies. ALD workshop at 8th International Conference on Atomic Layer Deposition // ALD – 2008. June 29–July 2, Bruges, Belgium. 2008.
50. *Elam J.W., Martinson Alex B.F., Pellin M.J., Joseph T. Hupp J.T.* Atomic layer deposition of In_2O_3 using cyclopentadienyl indium: A new synthetic route to transparent conducting oxide films // *Chemistry of Materials*. 2006. V. 18. № 15. P. 3571–3578.
51. *Greene J.E., Klinger R.E., Barr T.L., Welsh L.B.* Auger and X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Studies of Preferential Sputtering in Y_2O_3 -Doped ZrO_2 Films // *Chemical Physics Letters*. 1979. V. 62. № 1. P. 46–50.
52. *Nigara Y.* Measurement of Optical Constants of Yttrium Oxide // *Japanese J. Applied Physics*. 1968. V. 7. № 4. P. 404–408.
53. *Tropf W.J., Thomas M.E.* Yttria (Y_2O_3) // *Handbook of Optical Constants of Solids*. Ed. Palik E.D. Academic Press. University of Maryland. 1991. V. 2. P. 1081–1098.
54. *Bezuidenhout D.F., Pretorius R.* The Optical-Properties of Evaporated Y_2O_3 Films // *Thin Solid Films*. 1986. V. 139. № 2. P. 121–132.
55. *Arnon O., Chou T.J.* Wide Band Measurement of the Refractive-Index of Optical Thin-Films during Their Deposition // *Thin Solid Films*. 1982. V. 91. № 1. P. 23–31.