

文章编号: 1000-324X(2007)06-1206-05

反应溅射法制备铝掺杂氧化锆薄膜及其热稳定性的研究

马春雨¹, 李 智², 张庆瑜¹

(1. 大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 大连 116023; 2. 大连大学 机械工程学院, 大连 116622)

摘 要: 采用反应射频磁控溅射在 Si(100) 基片上制备了不同微结构的铝掺杂氧化锆薄膜. 利用高分辨透射电子显微镜、X 射线衍射仪和原子力显微镜研究了退火温度对铝掺杂氧化锆薄膜热学稳定性、界面稳定性和表面粗糙度的影响, 探讨了铝掺杂氧化锆薄膜的 I - V 特性与薄膜的微观状态之间的关系. 研究结果显示: 在铝掺杂氧化锆薄膜中掺入不同量的 Al 对薄膜的微结构有较大影响, 随着薄膜中 Al/Zr 原子含量比的增大, 薄膜微结构经历从 a -ZrO₂ (未掺杂) 到 t -(Zr,Al)O₂ 相和 c -(Zr,Al)O₂ 相 (Al/Zr=1/4) 再到 a -(Zr,Al)O₂ (Al/Zr=4/5) 的变化; 与纯 ZrO₂ 薄膜相比, Al 掺杂氧化锆 (Al/Zr=4/5) 薄膜的结晶化温度明显提高, 薄膜热学稳定性得到改善.

关 键 词: 薄膜物理学; 铝掺杂氧化锆薄膜; 磁控溅射; 热稳定性

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Thermal Stability of Al-doped ZrO₂ Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering

MA Chun-Yu¹, LI Zhi², ZHANG Qing-Yu¹

(1. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beam, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: Al-doped ZrO₂ films with different microstructures were deposited on Si (100) substrates by using reactive RF magnetron sputtering process with metallic Zr and Al as targets in an argon-oxygen atmosphere. The films were characterized with high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), and atomic force microscope (AFM) to investigate variety of the thermal stability, the interfacial stability and the surface roughness of the films with different annealing temperatures. The influence of the microstructures of Al-doped ZrO₂ thin films on their electrical I - V characteristics was also discussed. The results show that the atomic content of Al in films has a significant influence on the microstructures, upon increasing the atomic content ratio of Al/Zr, the structure transition of the films is a -ZrO₂ (pure) \rightarrow t -(Zr,Al)O₂ and c -(Zr,Al)O₂ (Al/Zr=1/4) \rightarrow a -(Zr,Al)O₂ (Al/Zr=4/5). Al-doped ZrO₂ thin films with Al/Zr atomic ratio of 4/5 has the increase in the crystallization temperature compared to a pure ZrO₂ film, so the thermal stability of the films is improved.

Key words: thin film physics; Al-doped ZrO₂ thin film; magnetron sputtering; thermal stability

1 引言

随着超大规模集成电路的快速发展, 器件的特征尺寸在不断减小, 特别是进入到亚 0.1 μ m 尺寸范围时, SiO₂ 栅介质尺寸将达到纳米数量级, 此时

栅电极与沟道间的直接隧穿将会变得非常严重, 因此寻找合适的、可替代传统 SiO₂ 栅介质的高 k 介电材料成为研究热点^[1-3]. 在目前所进行的高 k 栅介质材料的研究中, ZrO₂ 薄膜和 HfO₂ 薄膜被

收稿日期: 2006-12-19, 收到修改稿日期: 2007-03-27

基金项目: 国家自然科学基金 (10605009)

作者简介: 马春雨 (1972-), 男, 博士, 讲师. E-mail: chunyu@dlut.edu.cn

认为是最有希望替代 SiO_2 的高 k 介电材料. 但是由于 ZrO_2 和 HfO_2 的结晶化温度都比较低 (一般在 $400\sim 500^\circ\text{C}$), 因此目前采用 CVD^[4,5] 及溅射^[6-8] 等方法生长的 ZrO_2 和 HfO_2 薄膜多为多晶体, 即使制得具有非晶结构的高 k 介电薄膜, 经过后序的高温快速退火 (其目的是为了激发源区和漏区掺杂元素, 通常为 1050°C), 薄膜也很难继续保持非晶态. 晶化的栅介质薄膜对其器件性能是不利的, 晶体中的晶界容易成为泄漏通道; 同时, 由于晶体的各向异性, 多晶薄膜中晶粒取向的重复性差将导致薄膜介电常数和电学性能的重复性差.

目前, 对高 k 栅氧化物的研究开始着眼于如何提高非晶薄膜的热稳定性. 为了提高 ZrO_2 和 HfO_2 薄膜的结晶化温度, 围绕以 ZrO_2 和 HfO_2 为基研制和开发伪二元栅介质薄膜材料已成为各国学者研究的热点之一. 通常把电学性能稳定的非晶 SiO_2 ^[9-11] 或 Al_2O_3 ^[12,13] 掺入高介电常数的 ZrO_2 (或 HfO_2) 可以得到一个伪二元非晶混合物体系, 这个体系可以通过控制 SiO_2 或 Al_2O_3 的比例在一定条件下保持非晶态, 并获得折衷的介电常数值. 同 SiO_2 相比, Al_2O_3 有较大的介电常数 ($\epsilon=9$)、与 Si 之间能带偏移大, 具有同 SiO_2 相似的禁带宽度 ($E_g=8.7\text{eV}$)^[14,15]. 本工作采用反应磁控溅射技术, 通过改变 Zr、Al 两种金属靶材的入射功率制备出不同含量 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜, 并使用高分辨电子显微镜、掠入射 X 射线衍射、色散 X 射线 (EDX) 特征能谱、原子力显微镜、 I - V 曲线测试对薄膜微结构、热学稳定性、界面稳定性和漏电性能进行了研究.

2 实验

薄膜制备是在 JGPG450 型高真空磁控溅射系统上完成, 试样架的转动速度为 $5\text{r}/\text{min}$, 溅射时两个靶面的法线方向分别与基片的法线方向近乎成 45° , 金属 Zr 靶和金属 Al 靶的纯度均为 99.99%. 采

用的基片是 n 型 Si(100) 衬底. 基片的预处理: 分别在酒精、丙酮、去离子水中各超声波处理 5min, 最后在 5%HF 溶液中浸泡 15s 除去自然氧化物层, 去离子水冲洗后用干燥 N_2 吹干. 实验工艺参数如表 1 所示, 通过分别改变两个靶材的入射功率来控制薄膜中 Zr/Al 原子比, 从而制备出不同含量的 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜.

利用日本 Rigaku 公司 D/max-2400 型掠入射 X 射线衍射仪测试了退火前后薄膜的相结构. 对于退火前后的超薄薄膜样品 (沉积时间为 5min), 先在样品正面沉积圆点 Al 电极, 随后在样品背面沉积 Al 薄层形成 MIS 结构, 使用 Keithley 半导体性能测试系统测量 I - V 曲线. 此外, 分别利用 TECNAI G^2 型 (加速电压 200kV) 高分辨透射电子显微镜和 Digital NanoScope IIa 型原子力显微镜对超薄薄膜样品的界面层和表面形貌进行了表征. 薄膜组分测量在 JSM-5600LV 型扫描电镜所配置的能量色散 X 射线 (EDX) 特征能谱仪上完成.

3 结果和讨论

3.1 铝掺杂氧化锆薄膜的成分和微结构

通过能量色散 X 射线 (EDX) 特征能谱仪测量了不同工艺条件下掺铝氧化锆薄膜的成分, 根据 Zr 峰和 Al 峰的积分强度及其电离截面可以得到薄膜中的 Al/Zr 原子含量比, 如图 1 所示, 从 EDX 分析结果可知, 在所制备的铝掺杂氧化物薄膜中原子比 Al/Zr 与预先设置的 Al 靶与 Zr 靶功率比基本接近, 说明通过调节两个靶材功率能够较好地控制薄膜的掺杂量, 从而获得所需的掺铝氧化锆薄膜. 此外, 根据三元系介电薄膜可达到的最大介电常数为各组分的介电系数加权平均, 我们粗略地估算了不同含量的掺铝氧化锆薄膜的最大介电常数, 如图 1 所示 (其中 ZrO_2 的相对介电常数取为 25, Al_2O_3 的相对介电常数取为 9), Al/Zr 原子比 <0.8 时, 薄膜

表 1 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜的沉积工艺参数
Table 1 Deposition parameters of Al-doped ZrO_2 films

Sputtering power/W		Deposition process	Heat treatment
Zr	Al	parameters	process parameters
150	0	O_2/Ar flux ratio:1/4 Sputtering pressure:1.0Pa Base pressure: $5\times 10^{-4}\text{Pa}$	1. Thick films(4h) Annealing temperature: 600°C , 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C
150	50	Deposition temperature: 250°C Deposition time:5min,4h	Time:30min; 2. Thin films (5min)
100	50		Annealinng temperature: 800°C , 900°C
50	100		Time:5min

的最大介电常数较高,这说明适量的 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜有望保持较高的介电常数.

为了进一步了解不同含量 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜的微结构变化,利用透射电子显微镜对薄膜的显微形貌和结构进行了研究.图 2 是 Al/Zr 原子含量比分别为 0(未掺杂),1/4,4/5 时薄膜的 TEM 形貌像和相应的选区电子衍射花样,从图 2(a) 中可以看出,未掺杂的纯 ZrO_2 薄膜是均质的,形貌上没有明显的结晶特征,由弥散的选区电子衍射环可知,该薄膜具有典型的非晶结构.但是,当 ZrO_2 薄膜掺入少量 Al(Al/Zr 原子比为 1/4) 后,薄膜的微结构发生了较大的变化,如图 2(b) 所示,薄膜已经晶化,晶粒呈等轴状,晶粒尺寸大约在 20~30nm 之间.对该薄膜的电子衍射花样进行标定表明:薄膜是由 $t\text{-(Zr,Al)O}_2$ 和 $c\text{-(Zr,Al)O}_2$ 组成.此外,没有观察到单斜(monoclinic) ZrO_2 以及其他氧化铝相的衍射环.由上述可知,尽管 ZrO_2 薄膜中掺入低含量 Al 可以较大限度地保持 ZrO_2 所具有的高介电常数,但是低含量 Al 掺杂氧化锆薄膜不具有非晶结构,不能满足高 k 栅介质对薄膜结构的要求.相反地, ZrO_2 薄膜中掺入低含量 Al 将会促进 ZrO_2 薄膜的晶化,获得室温稳定的 $t\text{-(Zr,Al)O}_2$ 和 $c\text{-(Zr,Al)O}_2$.我们认为,当在 ZrO_2 中引入一定量的低价阳离子 Al^{3+} 时,由于 Al^{3+} 离子半径小于 Zr^{4+} 离子半径,它们将有可能取代晶格中 Zr^{4+} 的位置,此时为了保持材料的局部电中性而在点阵中引入氧空位, $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{AlZr} + \text{VO} + 3\text{O}$,其中 VO 表示氧空位,分布在氧化锆体内锆离子周围的氧空位降低了局部氧氧之间的排斥力,使配位层产生较大的畸变,从而促进室温 $t\text{-(Zr,Al)O}_2$ 和 $c\text{-(Zr,Al)O}_2$ 的稳定.

当适当地提高掺入 Al 的量(Al/Zr 原子比为 4/5) 后,薄膜结构又表现为非晶态,如图 2(c) 所示,薄膜的微观形貌没有呈现结晶的特征,但存在

轻微的非晶相分离现象.选区电子衍射图表明薄膜具有非晶结构,但与典型非晶结构的电子衍射图相比,其第二层的衍射环更加明锐,说明薄膜总体上看是非晶相,但可能存在一些中程有序结构.该薄膜所具有的非晶结构与其掺入适量的铝有关,由于 Al_2O_3 薄膜本身具有较高的结晶化温度,从而增强了薄膜的非晶形成能力.

3.2 铝掺杂氧化锆薄膜的热学稳定性

图 3 为不同退火温度下 Al 掺杂氧化锆(Al/Zr 原子比为 4/5) 薄膜的 X 射线衍射图谱.从图中可看出,退火温度从 600~800 $^{\circ}\text{C}$,薄膜样品中没有衍射峰出现,说明薄膜没有出现结晶现象,薄膜结构仍然保持为非晶态.与纯 ZrO_2 薄膜相比(600 $^{\circ}\text{C}$ 退火,纯 ZrO_2 薄膜已经明显晶化),Al 掺杂氧化锆(Al/Zr=4/5) 薄膜的结晶化温度明显提高,薄膜热学稳定性得到改善;退火温度升到 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,薄膜中出现了明显的结晶现象,除 $2\theta=56.11^{\circ}$ 处的衍射峰为 Si(311) 晶面以外,其他位于 $2\theta=30.48^{\circ}$ 、 35.12° 、 50.84° 和 60.2° 处的峰分别归属于四方和立方 ZrO_2 的 (111)、(200)、(220) 和 (111) 晶面,

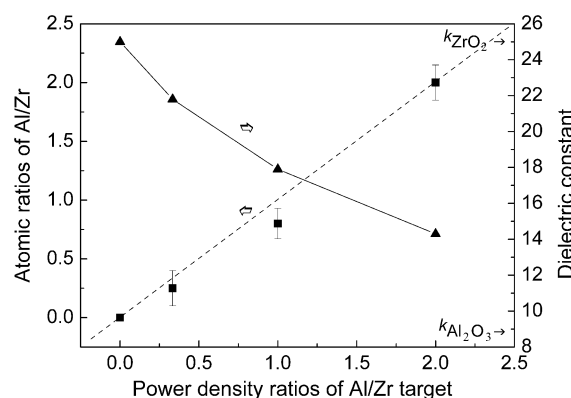


图 1 铝掺杂氧化锆薄膜的成分及估算的介电常数
Fig. 1 Composition and estimated dielectric constant of Al-doped ZrO_2 films

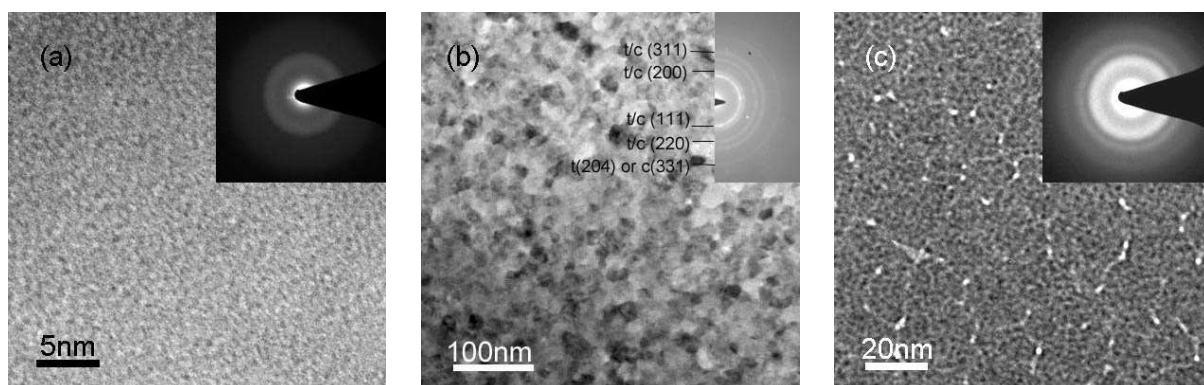


图 2 不同含量铝掺杂氧化锆薄膜的 TEM 形貌像和选区电子衍射像

Fig. 2 TEM images and selected area electron diffraction patterns (SAED) of Al-doped ZrO_2 films with different Al contents

(a) ZrO_2 ; (b) $\text{ZrAlO}(\text{Al/Zr}=1/4)$; (c) $\text{ZrAlO}(\text{Al/Zr}=4/5)$

薄膜是由 $t\text{-(Zr,Al)}\text{O}_2$ 和 $c\text{-(Zr,Al)}\text{O}_2$ 组成. 随着退火温度进一步升高, 各晶向衍射峰强度略有增强, 通过对 $t/c(111)$ 晶向衍射峰半峰宽的高斯拟合, 利用 Debye-Scherrer 公式: $D_{hkl} = 0.94\lambda/W\cos\theta$, 式中 D_{hkl} 为沿垂直于膜面方向的晶粒, W 为半峰宽 (FWHM), $\lambda=0.154056\text{nm}$ 为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射波长, 当退火温度分别为 900°C 、 1000°C 时, 计算得出铝掺杂氧化锆薄膜的平均晶粒尺寸分别为 8.9 和 9.0nm .

3.3 铝掺杂氧化锆薄膜的界面稳定性

图 4(a) 为 Al 掺杂氧化锆 (Al/Zr 原子比为 4/5) 超薄薄膜的截面高分辨 TEM 照片, 从图中可以看出, 该结构从上至下依次为: ZrAl_xO_y 层、Si 衬底两层, 其中 ZrAl_xO_y 薄膜厚度为 9nm 左右, ZrAl_xO_y 薄膜表面也比较光滑、平整, 这与用原子力显微镜测量薄膜表面粗糙度的结果 (R_{RMS} 为 0.23nm 左右) 相一致. ZrAl_xO_y 和 Si 之间的界面比较清晰、陡直, 在 $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ 界面处没有观察到有明显界面反应的发生, 此外, 从图中还可以看出, 单晶 Si 基体上的 ZrAl_xO_y 薄膜具有非晶结构, 但是对该薄膜的高分辨 TEM 剖面像仔细观察, 我们会发现薄膜中存在一些衬度较暗、具有纳米尺度的非晶颗粒 (尺寸 $<5\text{nm}$, 如图中椭圆标识区所示), 它们嵌入在衬度较亮的、占主体的非晶薄膜当中. 我们推断, 薄膜中这些衬度较暗的、具有纳米尺度的非晶颗粒是由 Zr 元素的富集区组成的, 分析结果表明在该薄膜中存在轻微的非晶相分离现象.

图 4(b) 为 Al 掺杂氧化锆 (Al/Zr 原子比为 4/5) 超薄薄膜经过 800°C 退火处理后 (退火时间为 5min , 大气气氛下) 的截面高分辨 TEM 照片, 从图中可以看出, 该结构从上至下依次为: ZrAl_xO_y 薄膜、界面层、Si 基体三层, 其中在 Si 基体上薄膜结构的整体厚度约为 12nm 左右, 退火后, ZrAl_xO_y 薄

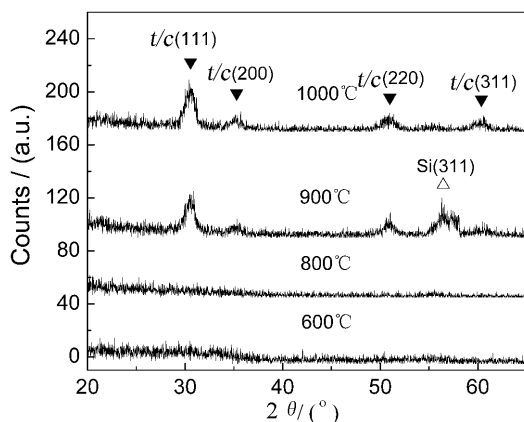


图 3 不同退火温度下 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜 (Al/Zr 原子比为 4/5) 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Al-doped ZrO_2 films with the Al/Zr atomic ratio of 4/5 annealed at different temperatures

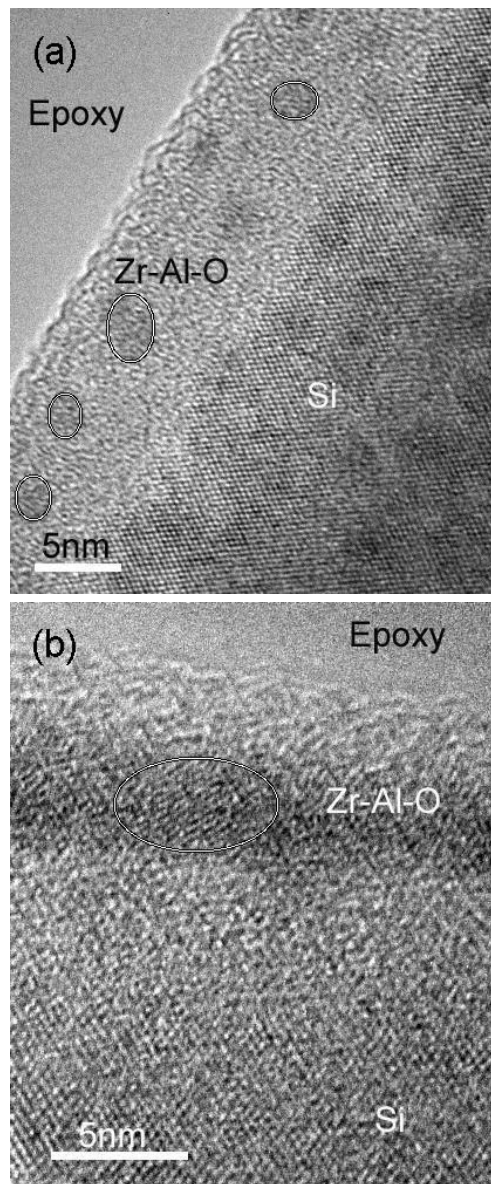


图 4 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜 (Al/Zr 原子比为 4/5) 高分辨透射电镜剖面照片

Fig. 4 Cross-sectional HRTEM micrographs of Al-doped ZrO_2 thin films with the Al/Zr atomic ratio of 4/5

(a) As-deposited; (b) After annealing at 800°C for 5min in air

膜表面也比较光滑、平整, R_{RMS} 为 0.17nm 左右. 根据薄膜晶体结构的差异, 整个 ZrAl_xO_y 薄膜从上至下依次可以分成非晶层、由大量非晶和少量纳米晶组成的混合层. 上层薄膜衬度较亮, 薄膜完全保持非晶态结构; 下层薄膜衬度较暗, 整体上保持非晶结构, 局部区域已出现晶化, 尺寸 $<5\text{nm}$, 如椭圆标识区所示. 对此微区晶格条纹像进行分析表明: 这个纳米级晶化区为四方氧化锆相, 其中晶面间距 $d=0.294\text{nm}$ 对应着 $t(111)$ 晶面, 这一分析结果进一步证实了我们前面的判断, 沉积态 ZrAl_xO_y 薄膜中那些衬度较暗、具有纳米尺度的非晶颗粒是由 Zr 富集区组成的, 微区内形成了以 ZrO_2 为主

导的结构, 具有较低的热学稳定性, 在退火处理过程中容易晶化成四方氧化锆相. 此外, 在 ZrAl_xO_y 薄膜与 Si 基体间还形成了一个非晶界面层, 与沉积态薄膜的厚度相比较, 可以推算出退火处理后 ZrAl_xO_y 和 Si 之间这一界面层的厚度大约为 3nm 左右, 表明在 $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ 界面处有界面反应产物的生成, 可能是 $\text{ZrAl}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 或 SiO_x .

3.4 铝掺杂氧化锆薄膜的 I - V 曲线

铝掺杂氧化锆 ZrAl_xO_y 作为栅介质的候选高 k 材料之一, 其电学 I - V 特性的研究就显得尤为重要. 图 5 示出了沉积态、800 和 900°C 退火后 Al 掺杂氧化锆 (Al/Zr 原子比为 4/5) 超薄薄膜的 I - V 特性曲线, 薄膜的厚度约为 9~12nm. 从图中可以看出, 同 800°C 退火后的薄膜样品相比, 未退火的非晶态 ZrAl_xO_y 薄膜正反向漏电流有所增大. 对于沉积态 ZrAl_xO_y 薄膜来说, 在通常情况下 Zr 原子或 Al 原子和 O 原子的氧化反应不充分, 薄膜结构缺陷较高, 从而会导致薄膜漏电流的增加. 在 800°C 退火后的薄膜样品, 其正反向漏电流密度都有所下降, 其在 $\pm 1.5\text{V}$ 偏压下的漏电流分别为 $7 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ (正向) 和 $1 \times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ (反向), 同等氧化厚度为 2nm 纯 SiO_2 薄膜相比, 漏电流降低了近 6 个数量级, 这和高温退火消除介质中存在的大量缺陷以及界面态, 同时也与薄膜保持非晶结构有密切的关系. 退火温度为 900°C 时, Al/ZrAl_xO_y 薄膜 /Si(MOS) 结构的泄漏电流又有大幅度地增加, 当 Al 电极上施加负电势的情况下漏电流密度要低于在 Al 电极上施加正电势的值, 这可能是在金属 Al 和 n-Si 之间存在势垒, 由于金属 Al 的功函数比 n-Si 的要大, 当 Al 电极上施加负电压时, 会对漏电流有一定的阻碍作用. 无论是正偏压还是负偏压的情况, 泄漏电流的增加与薄膜的微结构和所发生的界面反应密切相关, 根据前面

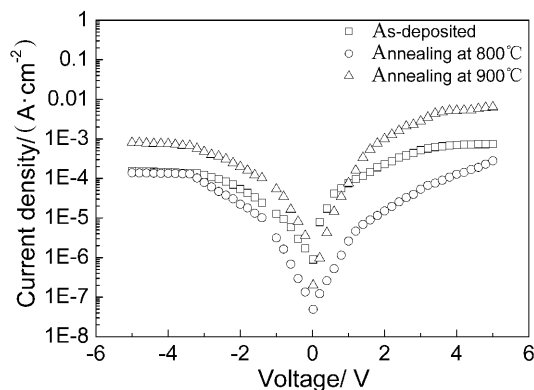


图 5 不同退火温度下 Al 掺杂 ZrO_2 薄膜 (Al/Zr 原子比为 4/5) 的正反方向 I - V 曲线

Fig. 5 I - V curves of Al-doped ZrO_2 thin films with the Al/Zr atomic ratio of 4/5 annealed at different temperatures

随着退火温度的升高, 800°C 退火时已生成 $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ 界面反应产物的厚度将可能继续增加, 同时, XRD 结构分析表明, 900°C 退火处理后 ZrAl_xO_y 薄膜已完全晶化, 晶粒尺寸最大可达 9nm, 接近薄膜的厚度, 此时晶粒之间的晶界容易成为漏电流的通路, 从而导致漏电流大幅度地增加.

4 结论

1. 在铝掺杂氧化锆薄膜中掺入不同含量的 Al 对薄膜的微结构有较大的影响, 随着薄膜中 Al/Zr 原子含量比的增加, 薄膜微结构经历从 a - ZrO_2 (未掺杂) 到 t -(Zr,Al) O_2 相和 c -(Zr,Al) O_2 相 (Al/Zr=1/4) 再到 a -(Zr,Al) O_2 (Al/Zr=4/5) 的变化.

2. 与纯 ZrO_2 薄膜相比, Al 掺杂氧化锆 (Al/Zr=4/5) 薄膜的结晶化温度明显提高, 薄膜热学稳定性得到改善.

3. 沉积态的 ZrAl_xO_y 超薄薄膜与 Si 之间的界面比较清晰、陡直, 在薄膜中存在轻微的非晶相分离现象, 经过 800°C 退火处理后, 在 $\text{ZrAl}_x\text{O}_y/\text{Si}$ 界面处有界面反应产物的生成, 可能是 $\text{ZrAl}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 或 SiO_x .

4. 铝掺杂氧化锆薄膜的 I - V 特性与薄膜中的缺陷、结构等微观状态有关.

参考文献

- [1] Wallace R M. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **231-232**: 543-551.
- [2] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89** (10): 5243-5275.
- [3] Garner C M, Kloster G, Atwood G, et al. *Microelectronics Reliability*, 2005, **45** (5-6): 919-924.
- [4] Kim J S, MarZouk H A, Reucroft P J. *Thin Solid Films*, 1995, **254** (1-2): 33-38.
- [5] Chen H W, Landheer D, Wu X, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2002, **20** (3): 1145-1148.
- [6] 阎志军, 王印月, 徐 闰, 等. 物理学报, 2004, **53**: 2771-2775.
- [7] Gao P T, Meng L J, Teixeira V, et al. *Vacuum*, 2000, **56**: 143-148.
- [8] 卢红亮, 徐 敏, 丁士进, 等 (LU Hong-Liang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **20** (5): 1217-1221.
- [9] Wilk G D, Wallace R M. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (1): 112-114.
- [10] Quevedo-Lopez M A, El-Bouanani M, Gnade B E, et al. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92** (7): 3540-3550.
- [11] Wilk G D, Wallace R M. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** (19): 2854-2856.
- [12] Van Dover R B, Green M L, Manchanda L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (7): 1459-1461.
- [13] Van Dover R B, Lang D V, Green M L, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 2001, **19** (6): 2775-2779.
- [14] Kundu M, Miyata N, Ichikawa M. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93** (3): 1498-1504.
- [15] Gao K Y, Seyller Th, Ley L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (9): 1830-1832.