

УДК 539.192.194 : 541.6 : 546.883

© 1990

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ В АМОРФНОМ ОКСИДЕ ТАНТАЛА КАК СИСТЕМЫ С ФЛУКТУАЦИЯМИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

А. Л. Губский, С. Д. Ханин

Предлагается модель электронного строения реального оксида тантала. Показано, что флуктуации ближнего порядка в атомном строении материала приводят к возникновению в запрещенной щели оксида глубоких электронных состояний, по которым осуществляется прыжковый перенос электронов.

Для понимания и эффективного использования физических свойств оксида тантала необходимы детальные представления о его электронном строении (ЭС). В работах [1, 2] в рамках метода кластерного моделирования исследовались зависимости энергетического спектра электронов оксида  $Ta_2O_5$  от параметров ближнего порядка (БП) в его атомной структуре (межатомных расстояний  $R_{Ta-O}$ ,  $R_{O-O}$ , координационных чисел (КЧ)  $n_{Ta}$  и  $n_O$  и симметрии координационного полиэдра атома Ta). Было показано, что ширина запрещенной щели оксида резко увеличивается с уменьшением расстояния  $R_{Ta-O}$  и ростом координационных чисел. В работах [1, 2] атомная структура оксида тантала считалась микроскопически однородной.

В настоящей работе с учетом полученных ранее результатов предлагается модель ЭС, основанная на представлении атомной структуры оксида тантала как системы с флуктуациями БП по объему образца. Такое предположение, на наш взгляд, более близко к реальной атомной структуре рассматриваемого материала и находит свое обоснование в целом ряде экспериментальных фактов (кроме самого факта структурной разупорядоченности оксида).

Так, данные рентгеноструктурного анализа [3, 4] указывают на то, что аморфный оксид тантала имеет меньшее среднее значение межатомного расстояния  $R_{Ta-O}$  и большую дисперсию расстояний  $\sigma$  по сравнению с кристаллом  $\beta-Ta_2O_5$ , что по мнению авторов и в соответствии с выводами [5] связано с существованием в структуре аморфного оксида областей сжатия—разрежения, возникающих в результате «размывания» вакансионных дефектов по объему. В результате термообработки оксидных пленок тантала, приводящей к диффузии ионов кислорода из пленки в металл, уменьшаются первое КЧ  $n_{Ta}$  и дисперсия расстояний  $\sigma$ , что можно объяснить преимущественной диффузией тех атомов кислорода, которые в среднем более удалены от атомов тантала и слабее с ним связаны. Прямым подтверждением наличия микро неоднородностей в атомной структуре оксида  $Ta_2O_5$  может служить сложная структура рентгеновских фотоэлектронных спектров  $Ta4f$ - и  $O1s$ -уровней [6].

На флуктуации БП в объеме образцов указывают и данные по ионному транспорту. В результате электродиффузии ионов кислорода через пленку на границе окисел—металл происходит рост полевых кристаллов  $\beta-Ta_2O_5$  [7]. При этом распределение полевых кристаллов по площади по-

верхности металла неравномерно, что говорит о наличии в пленках путей преимущественного транспорта. В пользу этого свидетельствуют также данные об инжекции и транспорте протонов в анодных пленках при катодной поляризации [8] и результаты исследования явления электропробоя в пленках [9].

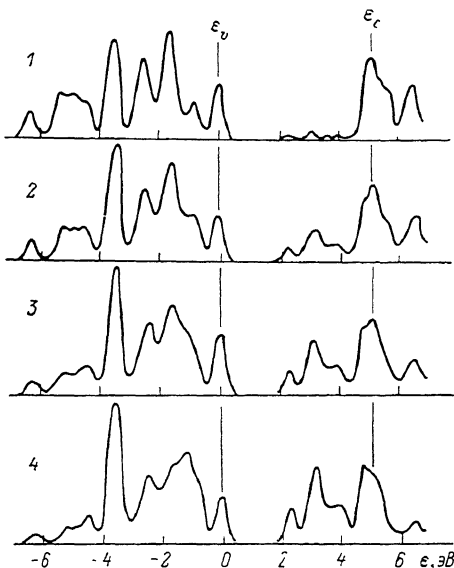
Есть также основания предполагать, что в атомной структуре оксидных пленок  $Ta_2O_5$  имеются микропоры размером порядка 10 Å. Действительно, экспериментально установлено [10], что плотность аморфных пленок примерно на 20 % меньше, чем кристаллических, в то время как соотношение параметров БП (меньшее значение  $R_{Ta-O}$  и большее  $n_{Ta}$  в аморфной фазе) в случае отсутствия микропор приводит к противоположному выводу. Заметим, что вывод о наличии микропор в атомной структуре пленок типа  $Ta_2O_5$  сделан в [11] при теоретическом рассмотрении механизма их роста.

Все изложенные выше результаты дают основание для интерпретации электронных свойств анодного оксида тантала предложить модель ЭС, в основе которой лежит представление о существовании в оксиде областей с различным БП. Для определенности рассмотрим простую модель двухфазной системы, состоящей из плотной (меньшие расстояния  $R_{Ta-O}$  и большие КЧ) и разреженной фаз. Происхождение таких областей с отличающимся БП может быть связано с рядом структурно-химических факторов: отклонением состава оксида от стехиометрического, локальным упорядочением в объеме аморфной структуры, неравномерным распределением комплексных анионов из электролита или протонов в объеме образца и др. В первом приближении полная плотность электронных состояний такой системы может быть представлена как суперпозиция плотностей электронных состояний отдельных фаз  $\rho_1(\epsilon)$  и  $\rho_2(\epsilon)$

$$\rho(\epsilon) = (1 - c)\rho_1(\epsilon) + c\rho_2(\epsilon), \quad (1)$$

где  $c$  — относительная объемная концентрация разреженной фазы.

На рисунке представлены полные плотности электронных состояний  $\rho(\epsilon)$  при различных значениях концентрации  $c$ . Зависимости  $\rho_1(\epsilon)$  и  $\rho_2(\epsilon)$  определены из расчетов ЭС в [1, 2] и соответствуют параметрам БП для аморфного ( $R_{Ta-O} = 1.97 \text{ \AA}$ ,  $n_{Ta} = 7.5$ ) и кристаллического ( $R_{Ta-O} = 2.12 \text{ \AA}$ ,  $n_{Ta} = 6.5$ ) оксидов тантала. На рисунке отмечены также положение потолка валентной полосы  $\epsilon_v$  и первый максимум в плотности свободных состояний 1-й (плотной) фазы  $\epsilon_c$ , который может быть условно принят за порог подвижности в аморфном материале. Действительно, электронные состояния вблизи  $\epsilon_c$  имеют малую эффективную массу, которая обратно пропорциональна величине интеграла перескока ( $pd\pi$ ) между АО соседних атомов металла и кислорода. Так как значение интеграла ( $pd\pi$ ) экспоненциально растет с уменьшением межатомного расстояния  $R_{Ta-O}$  [1, 2], то электронные состояния вблизи дна полосы проводимости в сжатой (аморфной) фазе имеют существенно меньшую эффективную массу и будут более делокализованными, чем аналогичные состояния в разреженной фазе.



Полная плотность электронных состояний в оксиде тантала.

$c$ : 1 — 0.1, 2 — 0.3, 3 — 0.5, 4 — 0.7.

Увеличение концентрации с разреженной фазы в матрице плотной фазы приводит к росту плотности локализованных в местах разрежения электронных состояний, расположенных по энергии в запрещенной щели оксида (между  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_v$ ).

Рассмотрим теперь вопрос о заполнении электронных состояний в запрещенной щели реального оксида. Если оксид имеет идеальный стехиометрический состав  $Ta_2O_5$  и отсутствуют источники дополнительных электронов (например, атомы водорода из электролита или инжектирующий неравновесные электроны катодный материал), то простой расчет показывает, что все электронные состояния ниже  $\epsilon_v$  заполнены электронами, а выше  $\epsilon_c$  — пусты. В этом случае проводимость материала будет аналогична собственной проводимости полупроводников и, учитывая большую ( $\sim 4.5$  эВ) величину запрещенной щели  $\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$ , неизмеримо малой.

При отклонении же состава оксида от стехиометрического ( $Ta_2O_{5-x}$ ) и/или наличии дополнительных электронов состояния в запрещенной щели частично заполнены и проводимость в материале будет определяться прыжковым механизмом по локализованным состояниям [12]. Следует отметить, что с ростом отклонения состава оксида от стехиометрического возрастает также и плотность электронных состояний в запрещенной щели. В связи с этим ЭС такого материала не может быть корректно воспроизведено в рамках модели жесткой зоны, а положение уровня Ферми сложно зависит от коэффициента нестехиометрии  $x$ .

Обсудим в рамках предложенной модели ЭС имеющиеся данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии оксидных пленок  $Ta_2O_5$  [6, 13]. В результате восстановительной термообработки пленок в спектрах основного  $Ta4f$ -уровня появляются два хорошо разрешенных дублета, разнесенных по энергии примерно на 4 эВ. В то же время в спектре валентных электронов появляется дополнительная полоса, расположенная примерно на 2 эВ выше края валентной полосы, причем интенсивность ее растет с увеличением температуры и/или длительности термообработки. Эти факты объясняются тем, что дефекты нестехиометрии, возникающие в результате термического воздействия, приводят к появлению в структуре атомов Ta, находящихся в среднем дальше от атомов O и имеющих меньшее КЧ (разреженная фаза). С такими пространственными областями связаны локализованные электронные состояния, энергетически расположенные в запрещенной щели оксида. Заполнение этих состояний электронами увеличивается с ростом коэффициента нестехиометрии  $x$  и дает дополнительную полосу в спектрах. При этом значительно возрастает электропроводность образца, обусловленная перескоками носителей заряда по локализованным состояниям в запрещенной щели, что подтверждается экспериментально [12, 13].

В заключение отметим, что причиной появления в запрещенной щели оксида тантала локализованных состояний могут быть также и микропоры, о возможности существования которых в атомной структуре говорилось выше. Наши расчеты ЭС показывают, что в замкнутых полостях в объеме оксида могут существовать электронные состояния вакансионного типа, которые энергетически расположены в запрещенной щели оксида и сильно гибридизуются с  $Ta5d$  и  $O2p$  — АО атомов, расположенных на границах этих полостей. Плотность таких электронных состояний определяется концентрацией микропор в объеме образца, а энергетическое их положение — глубиной потенциальной ямы в полости. Такая вакансионная модель весьма близка по своим выводам к описанной выше. Возможно, в ЭС реального оксида тантала и аналогичных соединений присутствуют локализованные состояния обоих типов.

#### Список литературы

- [1] Губский А. Л., Ковтун А. П., Ханин С. Д. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4: С. 1067—1075.
- [2] Губский А. Л., Ханин С. Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 165—170.
- [3] Алешина Л. А. // Автореф. канд. дис. М., 1980.

- [4] Aleshina L. A., Malinenko V. P., Phouphanov A. D., Jakovleva N. M. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 87. P. 350—360.
- [5] Spaeren F. // J. Non-Cryst. Sol. 1978. V. 31. P. 207—221.
- [6] Дьяконов М. Н., Костиков Ю. П., Костров Д. В., Ханин С. Д. // Изв. АН СССР, георг. матер. 1980. Т. 16. № 5. С. 881—883.
- [7] Коварский А. П., Новотельнова А. В., Ханин С. Д., Чернюс Н. Л. // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 2. С. 415—418.
- [8] Гусинский Г. М., Карпущина Л. Г., Муждаба В. М., Найденов В. О., Томиленко Г. Ф., Ханин С. Д. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3253—3257.
- [9] Бей И. В., Дьяконов М. Н., Муждаба В. М., Ханин С. Д. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 3051—3054.
- [10] Дж. Дель Ока С., Пулфриг Д. Л., Янг Л. // Физика тонких пленок. М., 1973. С. 7—96.
- [11] Овчинников В. В. // Поверхность. 1988. В. 6. С. 80—87.
- [12] Брыксин В. В., Дьяконов М. Н., Ханин С. Д. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1403—1410.
- [13] Костиков Ю. П., Костров Д. В., Томиленко Г. Ф., Ханин С. Д. // ЖТФ. 1983. Т. 53. № 11. С. 2198—2194.

НПО «Позитрон»

Научно-исследовательский институт «Гириконд»  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
1 февраля 1990 г.