

02

Оптические свойства нестехиометрического оксида тантала TaO_x ($x < 5/2$) по данным спектроскопии эллипсометрии и комбинационного рассеяния

© В.Н. Кручинин¹, В.А. Володин^{1,2}, Т.В. Перевалов^{1,2}, А.К. Герасимова¹, В.Ш. Алиев¹, В.А. Гриценко^{1,2,3}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения РАН,
630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет,
630073 Новосибирск, Россия

e-mail: kruch@isp.nsc.ru

Поступило в редакцию 10.02.2018 г.

Исследованы оптические свойства аморфных нестехиометрических пленок оксида тантала TaO_x переменного состава ($x = 1.94-2.51$) в спектральном диапазоне 1.12–4.96 eV, полученных с помощью ионно-лучевого распыления-осаждения металлического тантала при разных парциальных давлениях ($0.53-9.09 \cdot 10^{-3}$ Pa) кислорода. Методом спектроскопии эллипсометрии показано, что по характеру дисперсии коэффициента поглощения и показателя преломления в TaO_x переменного состава можно сделать вывод о том, что при величинах давления кислорода в ростовой камере ниже $2.21 \cdot 10^{-3}$ Pa образуются поглощающие свет пленки с дисперсией, похожей на таковую в металлах, а при величинах давлений выше $2.81 \cdot 10^{-3}$ Pa — прозрачные пленки с диэлектрическим типом дисперсии. По данным квантово-химического моделирования пик поглощения при энергии кванта 4.6 eV в TaO_x , наблюдаемый в спектре дисперсии коэффициента поглощения, обусловлен вакансией кислорода. Максимум в спектрах комбинационного (рамановского) рассеяния в пленках TaO_x с металлическим типом дисперсии на частотах 200–230 cm^{-1} предположительно связан с танталовыми нанокластерами.

DOI: 10.21883/OS.2018.06.46080.39-18

Введение

Пленки оксида тантала Ta_2O_5 имеют высокое значение диэлектрической проницаемости (20–50) и используются в качестве изолятора в запоминающем конденсаторе динамических запоминающих устройств [1–4]. Кроме того, пленки Ta_2O_5 используются в качестве запоминающей среды вместо нитрида кремния в флэш-элементах памяти [5]. Большой интерес представляет использование пленок нестехиометрического оксида тантала $TaO_{x < 5/2}$ в качестве запоминающей среды в энергонезависимой быстродействующей резистивной флэш-памяти [6]. Изменение химического состава (стехиометрии) TaO_x приводит к изменению его электронной структуры, что открывает возможность управления физическими (оптическими и электрическими) свойствами слоя. Целью настоящей работы является изучение оптических свойств нестехиометрических пленок $TaO_{x < 5/2}$ методами спектроскопии эллипсометрии, рамановского рассеяния и квантово-химического моделирования.

Методы исследований

Образцы

Образцы для исследования приготовлены методом ионно-лучевого распыления-осаждения (*Ion-Beam*

Sputtering-Deposition, IBS). На кремниевых подложках Si(100) марки КЭФ-4.5 выращена серия пленок TaO_x различного состава ($x < 5/2$) с толщиной в диапазоне 10–50 nm. Перед началом роста с подложек кремния снимался слой естественного оксида в растворе плавиковой кислоты (HF). Для распыления использовалась металлическая танталовая (Ta) мишень. Мишень распылялись ионами Ar^+ с энергией 1.2 KeV, одновременно в камеру подавался кислород высокой чистоты ($[O_2] > 99.999\%$). Парциальное давление кислорода (P_{O_2}) в зоне роста варьировалось в пределах $0.53-9.09 \cdot 10^{-3}$ Pa, что позволяло получать пленки TaO_x различного состава от $x \approx 5/2$, соответствующих стехиометрическому составу, до $x < 5/2$ — соответствующих оксидам нестехиометрического состава (таблица). Для определения „ x “ использовалась полученная ранее калибровочная кривая зависимости x ($x = [O]/[Ta]$ — отношение атомных долей элементов, полученные на основе анализа спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, РФЭС) от давления кислорода [7].

Для сравнительного анализа при проведении эллипсометрических измерений использовались образцы металлического тантала (фольга ТВЧ), $8 \times 8 \times 0.5$ mm, подвергавшихся предварительно механической полировке и очистке в кипящем толуоле.

Условия синтеза, состав и оптические свойства пленок TaO_x

№ образца	P _{O₂} · 10 ³ , Pa	x в TaO _x , по данным РФЭС	Толщина пленки, nm (по данным СЭ)	Оптические свойства TaO _x по данным эллипсометрии (при E = 1.96 eV)	
				n	α · 10 ⁶ , cm ⁻¹
T1	0.53	1.94	24.3	3.614	0.510
T2	1.08	1.99	11.2	3.057	0.406
T3	1.35	2.13	11.7	2.792	0.307
T4	1.71	2.22	46.7	2.692	0.242
T5	2.21	2.44	53.1	2.530	0.137
T6	2.81	2.53	44.4	2.476	—
T7	3.49	2.51	50.2	2.246	—
T8	9.09	2.59	53.0	2.089	—
Мет.	—	—	—	1.734	0.414

Эллипсометрия

Для эллипсометрического анализа системы использовались данные, полученные с помощью спектрального эллипсометра „ЭЛЛИПС-1891-САГ“ (ИФП СО РАН) [8]. Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(E)$ и $\Delta(E)$ проводились в диапазоне энергий фотонов 1.12–4.96 eV. Спектральное разрешение прибора составляло ~ 0.01 eV, время записи одного спектра не превышало 20 s, угол падения луча света на образец составлял 70° . Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам.

Записанные спектры $\Psi(E)_{\text{exp}}$ и $\Delta(E)_{\text{exp}}$ использовались далее для решения обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) и подгонки расчетных спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(E)_{\text{calc}}$ и $\Delta(E)_{\text{calc}}$ к экспериментальным в соответствии с основным уравнением эллипсометрии

$$e^{i\Delta} \operatorname{tg} \Psi = \frac{R_p}{R_s}, \quad (1)$$

где R_p , R_s — комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, зависящие от оптических постоянных и толщин слоев.

Для эллипсометрических расчетов в работе использовалась оптическая модель однослойной отражающей системы, при этом расчет толщин пленок и зависимостей $n(E)$, $\alpha(E)$ проводился следующим образом.

а) *Прозрачные пленки (Т6–Т8)*. Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов во всем спектральном диапазоне для m точек спектра осуществлялась при помощи минимизации функции ошибки:

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [(\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{calc}})^2 + (\Psi_{\text{exp}} - \Psi_{\text{calc}})^2], \quad (2)$$

где Ψ_{exp} , Δ_{exp} и Ψ_{calc} , Δ_{calc} — экспериментальные и расчетные значения эллипсометрических углов Ψ и Δ соответственно. Толщина и дисперсионная зависимость $n(E)$

для прозрачных пленок TaO_x находились одновременно, при этом зависимость $n(E)$ рассчитывалась на основе полиномиальной зависимости Коши [9,10]:

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}, \quad (3)$$

где a , b , c — подгоночные коэффициенты.

б) *Поглощающие свет пленки (Т1–Т5)*. n и α находились в каждой точке спектра независимо, при этом для нахождения толщины непрозрачных пленок TaO_x использовались отдельные многоугловые измерения на эллипсометре ЛЭФ-3М при значениях угла падения луча света на образец 50, 60, 70° ; длина волны составляла $\lambda = 632.8$ nm.

Для расчетов оптические характеристики кремния взяты из базы данных Adachi [11].

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (раман-спектроскопия)

Структурные свойства исходных пленок TaO_x были исследованы с помощью метода комбинационного рассеяния света (КР). Спектры КР регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 nm, анализ поляризации рассеянного света не проводился. Использовался спектрометр Т64000 производства Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение не превышало 2 cm^{-1} . Применялась приставка для микроскопических исследований КР света. Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 2 mW. Для того чтобы минимизировать нагрев структур под лазерным пучком, образец помещался чуть ниже фокуса, размер пятна составлял $\sim 8 \mu\text{m}$.

Квантово-химические расчеты

Квантово-химическое моделирование электронной структуры оксида тантала проводилось в программном пакете Quantum-ESPRESSO в рамках теории функционала плотности в модели периодических суперячеек [12].

Расчеты осуществлялись для орторомбической фазы λ - Ta_2O_5 , поскольку для этой кристаллической модификации электронная структура объема, а также вакансий кислорода такие же, как для аморфного оксида тантала [13,14]. В структуре λ - Ta_2O_5 атомы Ta имеют координационное число 6, атомы O трех типов: с двукратной и трехкратной координацией в плоскости атомов Ta и с двукратной координацией в плоскости атомов кислорода. Минимальная энергия формирования — вакансии кислорода у двукратно координированной вакансии O в плоскости Ta. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал Беке–Ли–Янга–Парра „B3LYP“. Волновые функции валентных электронов раскладывались по базису из плоских волн с энергией отсечки 950 eV, остов учитывался через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Энергия отсечки выбиралась таким образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже 0.006 eV/атом. В расчетах использовались электронные конфигурации для Ta $[Xe]5d^36s^26p^0$ и для O: $[He]2s^22p^4$. Кислородные вакансии создавались удалением кислорода из суперячейки, полученной $2 \times 2 \times 3$ трансляцией по кристаллографическим осям 14-атомной элементарной ячейки с последующей релаксацией всех атомов с порогом сходимости для сил 0.04 eV/Å.

Результаты и обсуждение

Дисперсия оптических констант по данным спектроскопии

На рис. 1 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения TaO_x переменного состава. Край поглощения стехиометрического Ta_2O_5 (образец T8) расположен при 4.2 eV. Ранее эта величина была определена для Ta_2O_5 в работе [15]. Обогащение TaO_x металлом сопровождается низкоэнергетическим сдвигом края фундаментального поглощения. Для образца T7 край поглощения расположен при 2.5 eV, тогда как для образца T6 край поглощения сдвигается до ~ 2.0 eV. Спектральная зависимость коэффициента поглощения TaO_x имеет сложный характер. При большом обеднении кислородом в дисперсионных спектрах TaO_x наблюдаются особенности, близкие к таковым для металлического тантала. В образце T6 наблюдается пик поглощения при 4.6 eV. В образцах T5 и T4 при энергии, близкой к 4.6 eV, наблюдаются изломы.

Для выяснения природы пика поглощения при 4.6 eV в образце T6 было осуществлено квантово-химическое моделирование электронной структуры изолированной вакансии кислорода с минимальной энергией формирования в 168-атомной суперячейке λ - Ta_2O_5 . Расчетные спектры парциальной плотности электронных состояний (ППЭС), ближайших к вакансии кислорода атомов Ta, показывают, что вакансия формирует заполненное дефектное состояние в запрещенной зоне на 2.4 eV выше потолка валентной зоны (рис. 2). Дефектное состояние

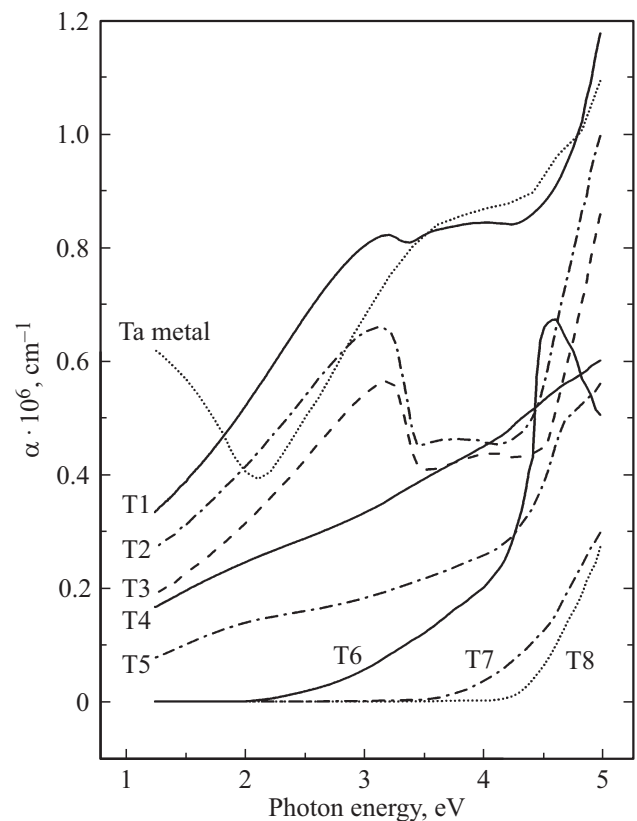


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок TaO_x различного состава и металлического Ta.

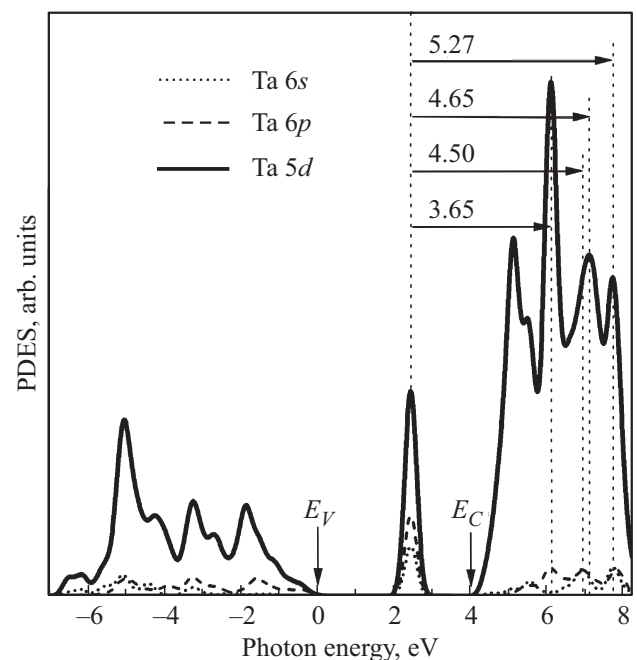


Рис. 2. Парциальная плотность электронных состояний (PDES) атомов Ta, ближайших к нейтральной вакансии O, в 168-атомной суперячейке λ - Ta_2O_5 : Ta 5d (непрерывная кривая), Ta 6p (штриховой пунктир) и Ta 6s (точечный пунктир). За ноль энергии принято положение потолка валентной зоны E_V .

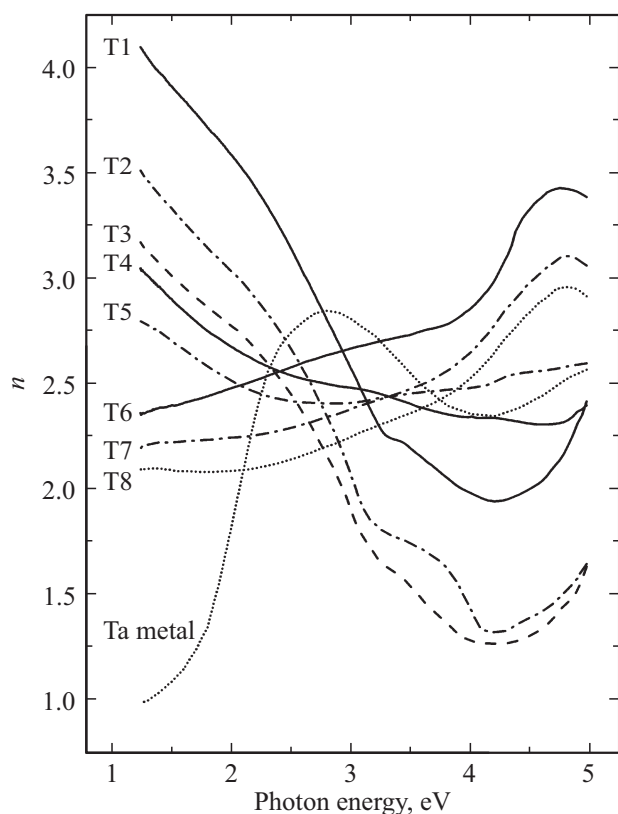


Рис. 3. Спектральная зависимость показателя преломления пленок TaO_x различного состава.

формируется преимущественно электронами $\text{Ta } 5d$ с заметным вкладом $\text{Ta } 6s$ и $\text{Ta } 6p$. Расчетный спектр предсказывает возможность оптических переходов на вакансии O с энергиями 4.5 и 4.65 eV с уровня дефекта в запрещенной зоне на $\text{Ta } 6p/\text{Ta } 6s$ - и $\text{Ta } 5d$ -состояния в зоне проводимости соответственно. Величины энергии этих переходов согласуются с экспериментальным пиком оптического поглощения 4.6 eV аморфного TaO_x для образца Т6. Интересно отметить, что расчеты также предсказывают переходы с энергиями 3.65 и 5.27 eV. В спектрах оптического поглощения TaO_x не наблюдаются особенностей для данных энергий кванта, по всей видимости, ввиду малой величины матричных элементов перехода.

На рис. 3 представлена дисперсия показателя преломления TaO_x переменного состава. В пленках с низким содержанием избыточного металла наблюдается нормальная дисперсия. Показатель преломления возрастает при увеличении энергии кванта. В пленках TaO_x с высоким содержанием избыточного металла имеет место аномальная дисперсия. При малых энергиях кванта наблюдается уменьшение показателя преломления с возрастанием энергии кванта. При больших энергиях кванта имеет место увеличение показателя преломления с увеличением энергии кванта. В пленках, сильно обедненных кислородом, при энергиях кванта в диапазоне 3–5 eV поведение спектральной зависимости показателя

преломления близко к таковой для металла. В низкоэнергетической области при энергии кванта менее 3 eV в металле показатель преломления уменьшается от 2.8 до 1.0. В образцах TaO_x , сильно обедненных кислородом (Т1–Т5), показатель преломления возрастает (в отличие от металла) по абсолютной величине в диапазоне энергий кванта 3.0–1.3 eV. Выяснение причин наблюдаемого явления требует дальнейших исследований.

Спектроскопия КР (рамановская спектроскопия)

На рис. 4 приведены спектры КР пленки TaO_x (серая кривая, образец Т1, таблица), а также подложки кремния (черная кривая). Основной сигнал в спектрах КР, связанный с подложкой кремния, — это линия от длинноволнового оптического фона 520.6 cm^{-1} . Для удобства восприятия вертикальный масштаб ограничен и данный пик обрезан. Кроме этого, в спектре монокристаллического кремния присутствуют особенности, связанные с двухфононным рассеянием — 2 акустических фонона ($\sim 300 \text{cm}^{-1}$), оптический плюс акустический фононы ($\sim 650 \text{cm}^{-1}$) и два оптических фонона ($\sim 970 \text{cm}^{-1}$).

Пленка TaO_x при исследуемой толщине в видимой области спектра полупрозрачна, и в ее спектре также проявляется сигнал от подложки. Узкие пики с частотами меньше 150 cm^{-1} — это результат неупругого рассеяния света на молекулах, содержащихся в воздухе. В спектре пленки TaO_x присутствуют также особенности с положениями ~ 200 и $\sim 800 \text{cm}^{-1}$. Известно, что в спектрах КР аморфного Ta_2O_5 присутствуют особенности,

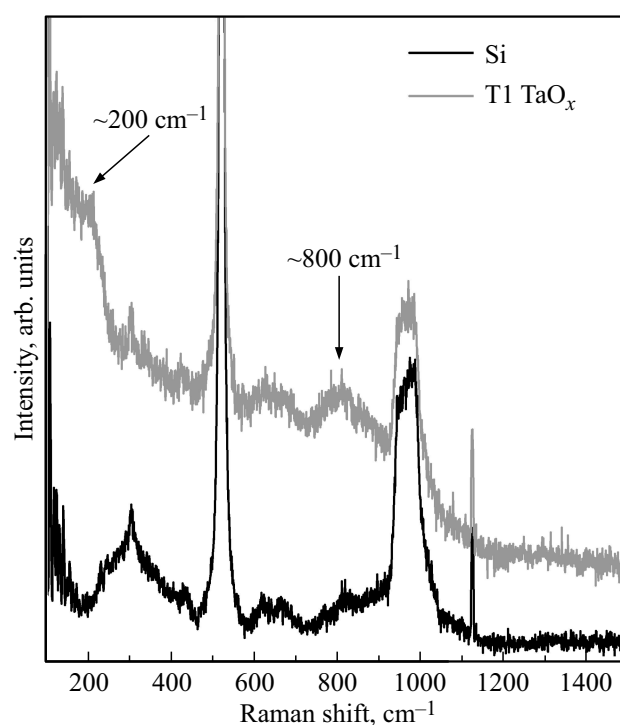


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния пленки TaO_x (Т1) и подложки Si.

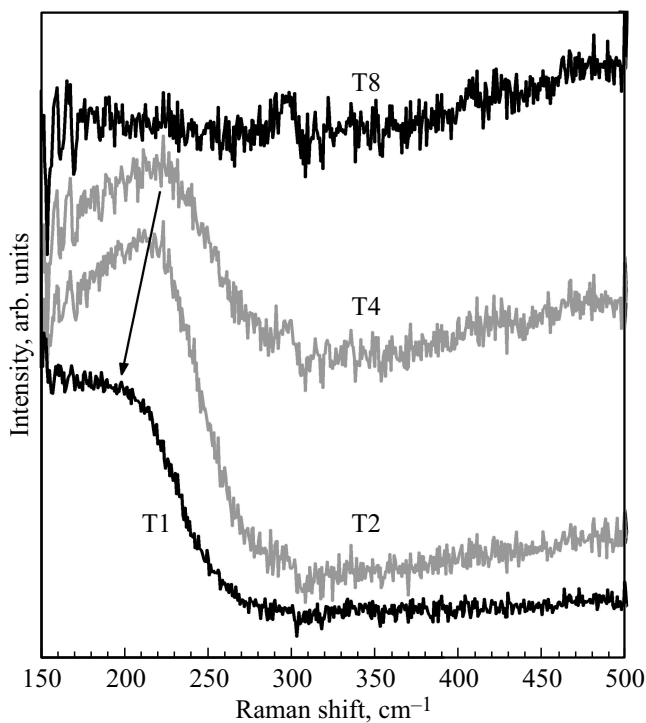


Рис. 5. Спектры КР пленок TaO_x (T1–T4). Вклад от подложки Si вычтен.

связанные с максимумом в плотности колебательных состояний в диапазоне от 600 до 1000 см^{-1} [16,17–20]. Это соответствует частотам колебаний связей тантал–кислород. Вероятно, пик в спектре образца T1 с положением 800 см^{-1} обусловлен рассеянием на колебаниях этих связей.

Для того чтобы выяснить природу пика в акустической области спектра ($\sim 200\text{ см}^{-1}$), проведены измерения спектров КР света пленок, полученных при разных парциальных давлениях кислорода. На рис. 5 представлены спектры КР света пленок TaO_x (образцы T1–T4, таблица), из которых вычтен спектр подложки кремния. В полученных спектрах наблюдаются особенности в области частот $\sim 200\text{ см}^{-1}$. В работе [16] авторы также наблюдали эту особенность при уменьшении содержания кислорода в пленках TaO_x с различным стехиометрическим составом. Предположительно это может быть вклад от фононов, локализованных в нанокластерах тантала, либо от поверхностных фононов на границе кластеров тантала. Видно, что при уменьшении парциального давления кислорода данный акустический пик увеличивается и смещается. Выбивается из общей зависимости только образец T4. Этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании. Итак, возникновение акустического „плеча“ можно связать с присутствием в пленках кластеров тантала.

Таким образом, в настоящей работе методами спектроскопии и спектроскопии КР изучены оптические свойства и строение пленок оксида тантала TaO_x переменного состава. Пленки TaO_x в зависимости

от содержания кислорода имеют дисперсии оптических констант $n(E)$, $\alpha(E)$, похожие на таковые в металлах (что может быть обусловлено наличием кластеров Ta), либо представляют собой прозрачные пленки ($\alpha(E) = 0$) с нормальным диэлектрическим типом дисперсии $n(E)$. В спектрах $\alpha(E)$ для пленок TaO_x , слегка обогащенных металлом, при энергии 4.6 eV наблюдается пик. По данным квантово-химического моделирования этот пик обусловлен оптическими переходами на вакансиях кислорода. Наличие пиков при ~ 800 и $200\text{–}230\text{ см}^{-1}$ в спектрах КР указывает на наличие стехиометрической фазы Ta_2O_5 и металлических кластеров Ta в пленках TaO_x .

Работа поддержана проектом ГЗ 0306-2016-0004. Квантово-химическое моделирование выполнено с использованием ресурсов ЦКП „Сибирский суперкомпьютерный центр“ ИВМиМГ СО РАН.

Список литературы

- [1] Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 5243. doi 10.1063/1.1361065
- [2] Robertson J. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265. doi 10.1051/epjap:2004206
- [3] Перевалов Т.В., Гриценко В.А. // УФН. 2010. Т. 180. С. 587. doi 10.3367/UFNR.0180.201006b.0587
- [4] Robertson J., Wallace R.M. // Mater. Sci. Eng. 2015. R88. P. 1.
- [5] Zhu H., Bonevich J.E., Li H., Richter C.A., Yuan H., Kirillov O., Li Q. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 233504. doi 10.1063/1.4883717
- [6] Lee M.-J., Lee C.B., Lee D., Lee S.R., Chang M., Hur J.H., Kim Y.-B., Kim C.J., Seo D.H., Seo S., Chung U.-I., Yoo I.-K., Kim K. // Nature Materials. 2011. V. 10. P. 625. doi 10.1038/NMAT3070
- [7] Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Voronkovskii V.A., Gismatulin A.A., Kruchinin V.N., Aliev V.Sh., Pustovarov V.A., Prosvirin I.P., Roizin Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Just Accepted Manuscript. doi 10.1021/acsami.7b16753
- [8] Рыкхлитский С.В., Снесивцев Е.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю. // ПТЭ. 2012. Т. 2. С. 161.
- [9] Tompkins H., Irene E.A. Handbook of Ellipsometry. William Andrew Publishing, Springer, 2005. 789 p.
- [10] Швец В.А., Кручинин В.Н., Гриценко В.А. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 5. С. 728. doi 10.7868/S0030403417110204
- [11] Adachi S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information. Springer Science & Business Media, 1999. 832 p.
- [12] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. doi 10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [13] Lee S.H., Kim J., Kim S.J., Kim S., Park G.S. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 235502. doi 10.1103/PhysRevLett.110.235502
- [14] Guo Y.Z., Robertson J. // Microelectronic Engineering. 2015. V. 147. P. 254. doi 10.1016/j.mee.2015.04.065
- [15] Shvets V.A., Aliev V.S., Gritsenko D.V., Shaimeev S.S., Fedosenko E.V., Rykhlitski S.V., Atuchin V.V., Gritsenko V.A., Tapilin V.M., Wong H. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 3025. doi 10.1016/j.jnoncrsol.2007.12.013

- [16] *Tsuchiya T., Imai H., Miyoshi S., Glans P.A., Guo J., Yamaguchi S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 17013. doi 10.1039/c1cp21310e
- [17] *Joseph C., Bourson P., Fontana M.D.* // *J. Raman Spectrosc.* 2012. V. 43. P. 1146. doi 10.1002/jrs.3142
- [18] *Balachandran U., Eror N.G.* // *Mater. Res. Bull.* 1982. V. 17. P. 219.
- [19] *Balachandran U., Eror N.G.* // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 84. P. 291.
- [20] *Dobal P.S., Katiyar R.S., Jiang Y., Guo R., Bhalla A.S.* // *J. Raman Spectrosc.* 2000. V. 31. P. 1061.