

02

## Оптические свойства тонких пленок $\text{SiO}_x$ ( $x < 2$ ), полученных обработкой термического диоксида кремния в водородной плазме

© В.Н. Кручинин<sup>1</sup>, Т.В. Перевалов<sup>1,2</sup>, В.Ш. Алиев<sup>1,4</sup>, Р.М.Х. Исхакзай<sup>1</sup>, Е.В. Спесивцев<sup>1</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,2</sup>, В.А. Пустоваров<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

e-mail: kruch@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.01.2020 г.

В окончательной редакции 15.04.2020 г.

Принята к публикации 23.06. 2020 г.

Методами эллипсометрии, квантово-химического моделирования и фотолюминесцентной спектроскопии проведено исследование оптических свойств и состава тонких пленок термического оксида кремния, обработанных в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса. Установлено, что обработка пленок в плазме приводит к их обеднению кислородом и образованию нестехиометрического оксида  $\text{SiO}_{x < 2}$ . Путем сопоставления экспериментальной спектральной зависимости показателя преломления с теоретически рассчитанной из первых принципов определены значения параметра  $x$  в полученных пленках  $\text{SiO}_x$ . Показано, что увеличение времени обработки термического  $\text{SiO}_2$  в водородной плазме приводит к увеличению показателя преломления пленки, а также степени обеднения пленки кислородом. Для исследуемых пленок построена зависимость параметра  $x$  от времени обработки в водородной плазме.

**Ключевые слова:** оксид кремния, эллипсометрия, фотолюминесценция, квантово-химическое моделирование.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50016.12-20

### Введение

На основе мемристоров в настоящее время интенсивно разрабатывается энергонезависимая память следующего поколения [1,2]. Мемристор также является ключевым элементом для нейроморфных применений. Принцип работы мемристора основан на переключении активной диэлектрической среды в структурах металл-диэлектрик-металл между состояниями с высоким и низким сопротивлением. Мемристор способен сохранять информацию без потребления энергии в течение 10 лет при 85°C [3]. В настоящее время в качестве активной среды рассматриваются различные нестехиометрические оксиды, такие как  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{AlO}_x$ ,  $\text{NbO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_x$  [1]. Преимущество  $\text{SiO}_x$  перед другими диэлектриками состоит в его совместимости с современной кремниевой технологией. Аморфный оксид кремния является ключевым диэлектриком в современных кремниевых приборах, в частности он используется в качестве туннельного диэлектрика в элементах флэш-памяти [1,4]. Достоинством  $\text{SiO}_x$  является то, что вариация параметра  $x$  ( $0 < x < 2$ ) позволяет изменять ширину запрещенной зоны диэлектрика  $E_g$  в широком диапазоне: от 1.6 eV (аморфный Si [5]) до 8.0 eV (аморфный  $\text{SiO}_2$  [6]). Кроме того, фотолюминесцентные свойства  $\text{SiO}_x$  открывают

возможности его использования в качестве источника излучения [7].

К настоящему времени известны многие технологические приемы для получения тонких пленок  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) [8,9]. Одним из возможных способов получения нестехиометрических оксидов является обработка соответствующих стехиометрических оксидов в водородной плазме электрон-циклотронного резонанса (ЭЦР). Данный метод зарекомендовал себя при частичном восстановлении оксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  [10]. Однако для получения пленок  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) данный метод ранее не применялся.

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств и состава тонких пленок нестехиометрического  $\text{SiO}_x$ , полученного обработкой стехиометрического термического  $\text{SiO}_2$  в водородной плазме ЭЦР.

### Методы исследования

На подложке  $p^{++}$ -Si (КДБ) методом термического окисления выращивалась пленка  $\text{SiO}_2$  толщиной ~ 40 nm. Далее подложка разрезалась на образцы размером 4–18 mm, которые затем обрабатывались в водородной ЭЦР плазме в течение различного времени

экспозиции  $t$  (6, 14, 30 min). Обработка проводилась в вакуумной установке, собранной на базе откачного поста с турбомолекулярным насосом, в которую был встроен источник плазмы ЭЦР антенного типа с многополюсной магнитной системой [11]. Давление водорода в вакуумной камере ( $\sim 1.8 \cdot 10^{-2}$  Па), потенциал смещения на держателе образцов ( $-50$  В) и температура подложки (300 К) в ходе обработки были фиксированы.

Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$  проводились с помощью спектрального эллипсометра „Эллипс-1891-САГ“ (ИФП СО РАН, Новосибирск) [12] в следующих условиях: диапазон энергий фотонов  $E = 1.13-4.50$  эВ, спектральное разрешение прибора  $\sim 0.01$  эВ, угол падения луча света на образец  $70^\circ$ , время записи одного спектра  $\sim 20$  с. Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем зонам. Измеренные спектры  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$  использовались далее для решения обратной задачи эллипсометрии и определения дисперсионных зависимостей  $n(E)$  пленок  $\text{SiO}_x$  путем подгонки расчетных спектральных зависимостей эллипсометрических углов к экспериментальным в соответствии с методикой, описанной ранее [13].

Для описания дисперсионных зависимостей использовалась полиномиальная зависимость Коши [14]:

$$n(E) = a + bE^2 + cE^4, \quad (1)$$

где  $a, b, c$  — коэффициенты. Оптические константы  $n, k$  Si-подложки для расчетов брались из базы данных [15].

Для исследования однородности  $d$  и  $n$  по площади образца был использован быстродействующий сканирующий эллипсометр высокого разрешения „Микроскан-ЗМ“ (ИФП СО РАН) [16]. Минимальный шаг сдвига столика эллипсометра по осям  $X, Y$  составлял  $\sim 5 \mu\text{m}$ , что и определяло латеральное разрешение прибора. Эллипсометрические углы считывались по участку поверхности  $3-18$  mm образцов с шагом по осям  $x$  и  $y$  0.1 mm. Использовался He-Ne-лазер ( $E = 1.96$  эВ), угол падения луча света на образец составлял  $60^\circ$ , лазерный луч фокусировался в световое пятно  $\sim 10 \mu\text{m}$  на поверхности образца с помощью высококачественного неполяризирующего микрообъектива. В каждой отсканированной точке образца вычисление  $d$  и  $n$  пленки осуществлялось независимо по методике, описанной выше.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ, PL) и спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ, PLE) измерялись на станции вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии на канале синхротронного излучения 4В8 Пекинского центра синхротронного излучения (BSRF) Института физики высоких энергий Академии наук Китая. Методика и детали эксперимента описаны в работе [17]. Для регистрации ФЛ использовалась система счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектры ВФЛ нормированы на равное число возбуждающих фотонов с применением порошка салицилата натрия, имеющего в

исследуемой спектральной области выход ФЛ, не зависящий от энергии возбуждающих фотонов. Температура измерений 10.2 К.

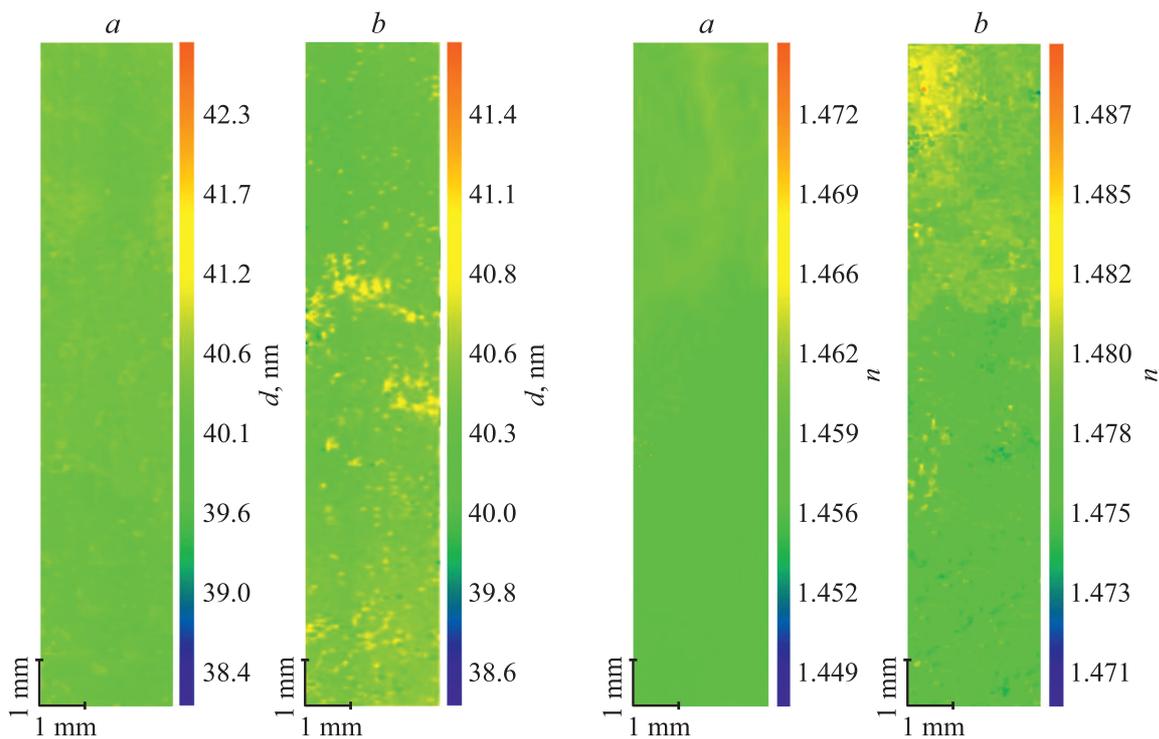
Квантово-химическое моделирование оптических свойств  $\text{SiO}_x$  осуществлялось в рамках теории функционала плотности (ТФП) с нелокальным гибридным обменно-корреляционным функционалом (ОКФ) V3LYP в модели периодических суперячеек, реализованной в программном пакете Quantum ESPRESSO [18]. Различные величины концентраций вакансий кислорода в структуре оксида моделировались путем вариации размера суперячейки  $\alpha\text{-SiO}_2$ : использовались суперячейки из 36, 54, 72 и 81 атомов. Вакансии кислорода создавались путем удаления одного атома кислорода с последующей структурной релаксацией системы. Волновые функции валентных электронов ( $\text{Si } 3s^2 3p^2$  и  $\text{O } 2s^2 2p^4$ ) описывались разложением по плосковолновому базису с энергией отсечки 900 эВ, а остов — псевдопотенциалами, сохраняющими норму. Оптические спектры рассчитывались методом линейного отклика в приближении случайных фаз (random phase approximation, RPA) [18].

## Результаты и обсуждение

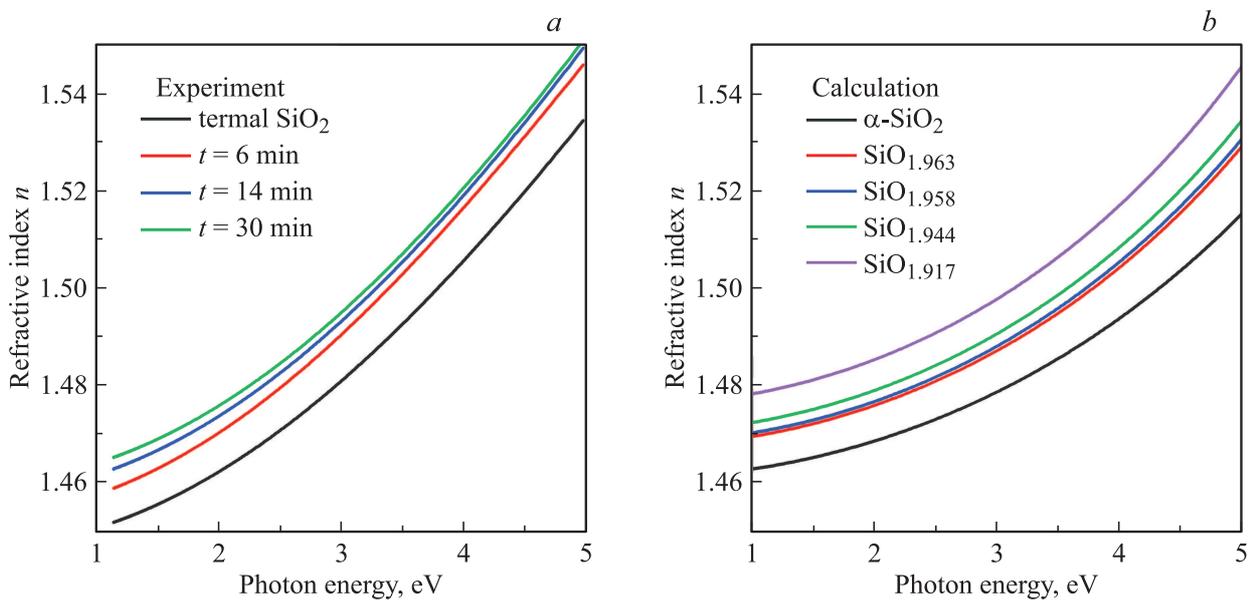
Исследование поверхности образцов с помощью сканирующего эллипсометра показало, что исходные образцы термического  $\text{SiO}_2$  обладают высокой однородностью и отсутствием градиентов по  $n$  и  $d$  (рис. 1, а). При обработке в водородной плазме ЭЦР происходит увеличение показателя преломления пленок  $n$ , а толщина пленок  $d$  остается практически неизменной (таблица). Обработка в водородной плазме приводит к появлению неоднородностей по  $n$  и  $d$  на поверхности образцов (рис. 1, б), однако величины этих неоднородностей не превышают значений  $\Delta n \approx 1\%$  и  $\Delta d \approx 2\%$ .

На рис. 2, а представлены спектральные зависимости  $n(E)$  исследуемых образцов, полученные путем обработки экспериментальных спектров  $\Psi(E)$ ,  $\Delta(E)$  согласно уравнениям [13]. Видно, что обработка  $\text{SiO}_2$  в водородной плазме приводит к сдвигу спектра  $n(E)$  по вертикали в область больших значений, причем тем большему, чем больше время обработки. После 30 min обработки пленки  $\text{SiO}_2$  смещение спектра  $n(E)$  составляет  $\approx 0.013$ . Рост показателя преломления пленки в процессе обработки  $\text{SiO}_2$  в плазме, наиболее вероятно, обуславливается процессом частичного восстановления оксида с формированием нестехиометрического  $\text{SiO}_x$  [19].

Рассчитанные с помощью квантово-химического моделирования спектры  $n(E)$  для оксида кремния с различной концентрацией вакансий кислорода иллюстрируют аналогичное семейство кривых, в котором сдвиг  $n(E)$  по вертикали в область больших значений тем больше, чем выше концентрация вакансий (рис. 2, б). Одна вакансия на 81, 72, 54, и 36 атомов отвечает атомному отношению  $[\text{O}]/[\text{Si}]$  1.963, 1.958, 1.944 и 1.917



**Рис. 1.** Эллипсометрические карты  $d$  и  $n$  для исходного образца (а) и образца после обработки в водородной плазме в течение 30 min (b).



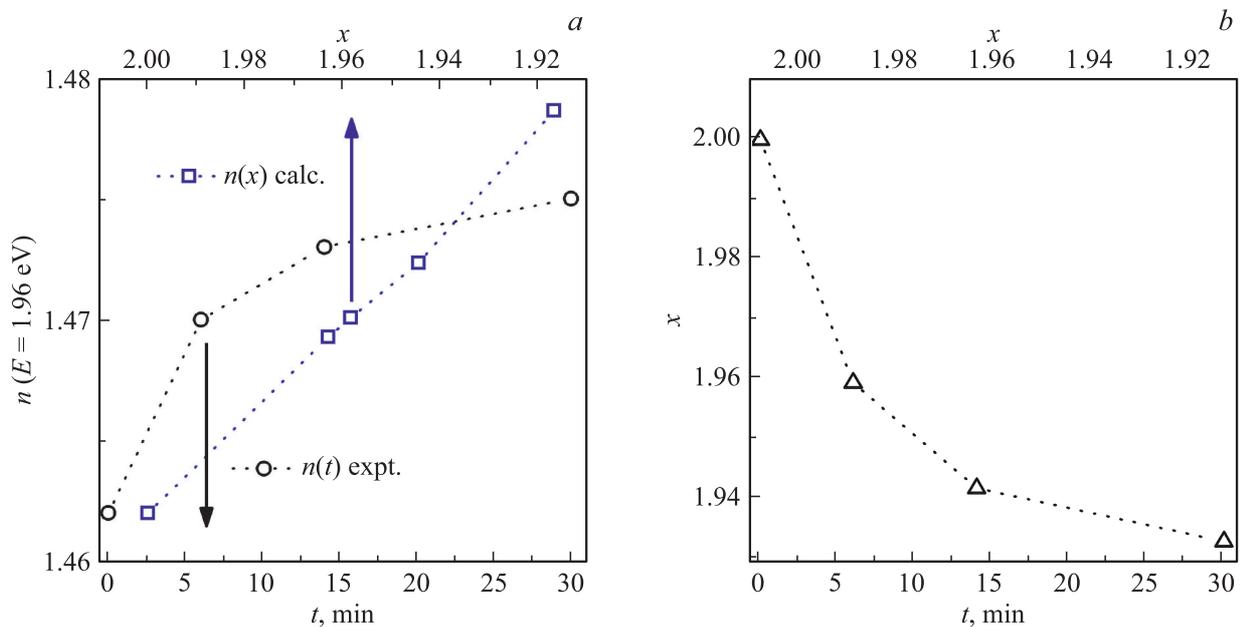
**Рис. 2.** Экспериментальные спектры  $n(E)$  для образцов до и после обработки в водородной плазме при разных временах экспозиции  $t$  (а); рассчитанные из первых принципов спектры  $n(E)$  для  $\text{SiO}_x$  с различным значением параметра  $x$  (b).

соответственно. Таким образом, соответствие экспериментальных и теоретических спектров  $n(E)$  (рис. 2) указывает на то, что обработка оксида кремния в водородной плазме ЭЦР приводит к заметному обеднению пленок кислородом, так что меняется стехиометрия пленки. Для стехиометрического  $\text{SiO}_2$  более пологий

характер расчетной зависимости  $n(E)$  по сравнению с экспериментальной объясняется тем, что расчетные спектры получены для объемного кристалла  $\alpha$ -кварца, а экспериментальные — для аморфного  $\text{SiO}_2$ . Значения  $n$  при энергии около 1 eV в расчете и эксперименте для  $\text{SiO}_2$  незначительно отличаются, что обусловлива-

Результаты эллипсометрических измерений и расчетов для образцов до и после обработки в водородной плазме

Время выдержки, min	Данные эллипсометрии				
	$d$ , nm	$n$ ( $E = 1.96$ eV)	Параметры модели Коши (1)		
			$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^4$
0	$40.43 \pm 0.10$	$1.462 \pm 0.002$	1.447	3.970	-0.166
6	$40.16 \pm 0.11$	$1.470 \pm 0.003$	1.453	4.387	-0.253
14	$40.44 \pm 0.13$	$1.473 \pm 0.003$	1.457	4.138	-0.162
30	$40.46 \pm 0.11$	$1.475 \pm 0.005$	1.460	4.036	-0.139



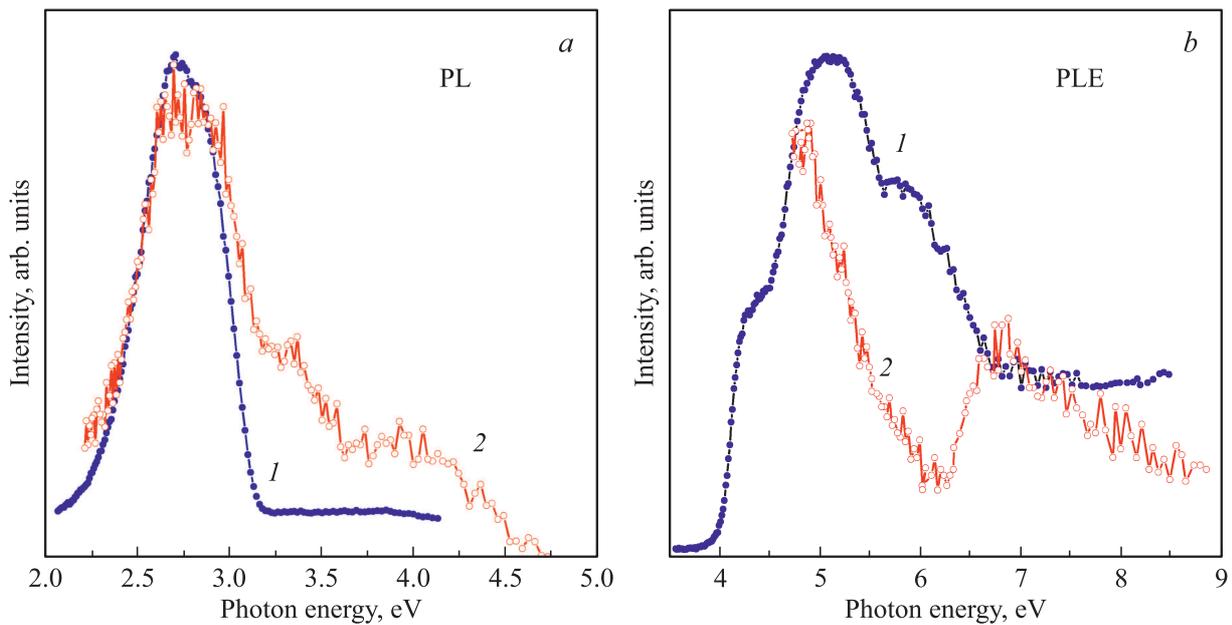
**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость  $n(t)$  и теоретическая зависимость  $n(x)$  для значений  $n$  при энергии кванта 1.96 eV (a); зависимость параметра  $x$  для  $\text{SiO}_x$  от времени обработки  $\text{SiO}_2$  в плазме (b).

ется чувствительностью расчетных значений  $n$  от выбора обменно-корреляционного функционала, который, в свою очередь, влияет на расчетное значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  (для используемого в работе ОКФ ВЗЛУР  $E_g = 8.0$  eV).

По данным квантово-химического моделирования с уменьшением параметра  $x$  (для рассчитываемого диапазона  $E$ ) для  $\text{SiO}_x$  значения показателя преломления при энергии 1.96 eV линейно растут (рис. 3, a). В то же время значения  $n$  для пленок оксида кремния, обработанных в водородной плазме ЭЦР, увеличиваются с ростом времени обработки монотонно, но нелинейно, так что наблюдается тенденция выхода кривой  $n(t)$  „на полочку“ при временах обработки более 30 min (рис. 3, a). По теоретической зависимости  $n(x)$  можно каждому экспериментальному значению  $n$  кривой  $n(t)$  поставить в соответствие значение  $x$  и таким образом построить зависимость  $x(t)$  (рис. 3, b). Таким образом, обработка пленок термического  $\text{SiO}_2$  в водородной плазме ЭЦР

приводит к их обеднению кислородом и формированию нестехиометрического оксида  $\text{SiO}_x$ , при этом параметр  $x$  тем больше отличается от 2, чем больше время обработки. Однако зависимость  $x(t)$  нелинейная: с ростом времени обработки скорость уменьшения значений  $x$  падает.

На рис. 4, a представлены спектры ФЛ  $\text{SiO}_x$  при возбуждении фотонами с энергией 5.04 и 7.08 eV. В обоих спектрах доминирует голубая полоса ФЛ с максимумом около 2.7 eV. Спектр возбуждения полосы ФЛ 2.7 eV имеет максимум при энергии около 5.1 eV, особенности при энергиях 4.4 и 6.0 eV и простирается до 8.5 eV (рис. 4, b). Наличие полосы ФЛ с энергией 2.7 eV и ее эффективное возбуждение в области 5.1 eV однозначно указывают на присутствие в  $\text{SiO}_x$  вакансий кислорода (Si–Si-связей) [20]. Голубая полоса ФЛ обусловлена синглет-триплетными переходами на дефекте типа Si–Si-связи в  $\text{SiO}_2$  [21,22]. Спектр ВФЛ-полосы 4.0 eV имеет максимумы с энергиями около 4.8



**Рис. 4.** Спектры пленки  $\text{SiO}_x$ : (a) ФЛ (PL) при возбуждении фотонами с энергией 5.04 (1) и 7.08 eV (2). (b) ВФЛ (PLE) для полос ФЛ 2.7 (1) и 4.0 eV (2).

и 6.8 eV (рис. 4, b). Ранее особенность спектра ВФЛ при энергии 6.8 eV наблюдалась для анион-дефицитного  $\text{SiO}_2$  в работах [23,24]. В работе [25] данная особенность в спектре ВФЛ объясняется возбуждением дивакансии кислорода  $\text{Si-Si-Si}$  в  $\text{SiO}_2$ .

Аморфный  $\text{SiO}_2$  состоит из структурных единиц  $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ . Образование вакансий кислорода (структур  $\equiv \text{Si-Si} \equiv$ ) при обработке  $\text{SiO}_2$  в водородной плазме можно описать схемой



По приведенной схеме электрон от кислорода переходит на протон, уменьшая энергию  $\text{Si-O}$ -связи, что, в свою очередь, облегчает образование вакансии кислорода с уходом в плазму  $\text{OH}^+$ . Аналогичная схема формирования вакансий кислорода в  $\text{SiO}_2$  ранее рассматривалась в работе [26].

## Заключение

В настоящей работе с помощью сопоставления расчетных и экспериментальных спектров дисперсии показателя преломления и анализа спектров ФЛ и ВФЛ установлено, что обработка тонких пленок термического  $\text{SiO}_2$  в электрон-циклотронной водородной плазме приводит к их обеднению кислородом и формированию  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ). Увеличение времени обработки оксида в плазме сопровождается ростом величины показателя преломления. Сопоставление экспериментально измеренной спектральной зависимости показателя преломления с теоретически рассчитанной из первых принципов открывает возможность определения параметра  $x$

в нестехиометрическом  $\text{SiO}_x$ . Установлено, что после обработки в водородной плазме ЭЦР флуктуации показателя преломления (и, следовательно, химического состава), а также толщины не превышают 2%.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что метод обработки стехиометрического  $\text{SiO}_2$  в водородной плазме дает возможность получения тонких пленок нестехиометрического оксида кремния  $\text{SiO}_x$  (с малыми величинами отклонения  $x$  от 2) контролируемого состава, что представляет большой интерес для разработки нового поколения мемристорной флэш-памяти и разработки на его основе технологии изготовления мемристорных структур.

## Благодарности

Авторы благодарны Yan Huang (BSRF, China) за помощь в проведении экспериментов на канале синхротронного излучения. Квантово-химическое моделирование осуществлялось на вычислительном кластере ИВЦ НГУ.

## Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 19-19-00286.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Гриценко В.А., Исламов Д.Р. Физика диэлектрических пленок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти. Новосибирск: Параллель, 2017. 352 с.
- [2] Zidan M.A., Strachan J.P., Lu W.D. // Nat. Electron. 2018. V. 1. P. 22–29
- [3] Choi S., Lee J., Kim S., Lu W.D. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. N 11. P. 113510(1-5). doi 10.1063/1.4896154
- [4] Van Duy N., Jung S., Kim K., Son D.N., Nga N.T., Cho J., Choi B., Yi J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. N 7. P. 075101(1-5). doi 10.1088/0022-3727/43/7/075101
- [5] Park N.M., Choi C.J., Seong T.Y., Park S.J. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1355–1357. doi 10.1103/PhysRevLett.86.1355
- [6] Perevalov T.V., Gritsenko V.A. // Phys. Usp. 2010. V. 53. P. 561–575. doi 10.3367/UFNe.0180.201006b.0587
- [7] Kistner J., Schubert M.B. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. N 19. P. 193505(1-6). doi 10.1063/1.4829285
- [8] Vázquez-Valerdi D.E., Luna-López J.A., Carrillo-López J., García-Salgado G., Benítez-Lara A., Espinosa-Torres N.D. // Nanoscale Research Letters. 2014. V. 9 (1). P. 422–430. doi 10.1186/1556-276X-9-422
- [9] Литвиненко В.В., Родионов В.Е., Родионова Н.А., Шмидко И.Н. // ФИП. 2011. Т. 9 (4). С. 346–349
- [10] Алиев В.Ш., Вотенцов В.Н., Гутаковский А.К., Марошина С.М., Щеглов Д.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. Т. 8. С. 1–9.
- [11] Аверкин С.Н., Валиев К.А., Кошкин В.В., Орликовский А.А., Руденко К.В., Суханов Я.Н. // Микроэлектроника. 1999. Т. 28 (6). С. 427–433.
- [12] Rykhlitskii S.V., Spesivtsev E.V., Shvets V.A., Prokoriev V.Yu. // Pribory Tekhn. Experimenta. 2012. V. 2. P. 161–162 (in Russian).
- [13] Гриценко В.А., Кручинин В.Н., Просвиринов И.П., Новиков Ю.Н., Чин А., Володин В.А. // ЖЭТФ. 2019. Т. 159. Вып. 5 (11). С. 1003-1015. doi 10.1134/S0044451019110166
- [14] Кручинин В.Н., Володин В.А., Перевалов Т.В., Герасимова А.К., Алиев В.Ш., Гриценко В.А. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. Вып. 6. С. 777–782. doi 10.21883/0000000000
- [15] Adachi S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information. Springer Science & Business Media, 1999.
- [16] Spesivtsev E.V., Rykhlitskii S.V., Shvets V.A. // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2011. V. 47. N 5. P. 419–425. doi 10.3103/S8756699011050219
- [17] Tao Y., Huang Y., Gao Z., Zhuang H., Zhou A., Tan Y., Li D., Sun S. // J. Synchrotron Radiat. 2009. V. 16. P. 857–863. doi 10.1107/S0909049509037236
- [18] Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.Y., Kokalj A., Kucukbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.V., Oterode-la-Roza A., Paulatto L., Ponce S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. // J. Phys. Condens. Mater. 2017. V. 29. N 46. P. 465901. doi 10.1088/1361-648X/aa8f79
- [19] Кручинин В.Н., Перевалов Т.В., Камаев Г.Н., Рыхлицкий С.В., Гриценко В.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. Вып. 5. С. 769–773. doi 10.21883/0000000000
- [20] Skuja L. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 239. P. 16–48. doi 10.1016/S0022-3093(98)00720-0
- [21] Imai H., Arai K., Imagawa H. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 12772(1-7). doi 10.1364/OE.20.014494
- [22] Tohmon R., Shimogaichi Y., Mizuno H., Ohki Y., Nagasawa K., Hama Y. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 1388. doi 10.1103/PhysRevLett.62.1388
- [23] Agnello S., Boscaino R., Cannas M., Gelardi F.M., Leone M., Boizot B. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 033202(1-5). doi 10.1103/PhysRevB.67.033202
- [24] Kortov V.S., Zatssepina A.F., Pustovarov V.A., Chudinov A.A., Biryukov D.Yu. // Radiation Measurements. 2007. V. 42. P. 891–893. doi 10.1016/j.radmeas.2007.02.041
- [25] Pacchioni G., Ierano G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 818.
- [26] Lopez N., Illas F., Pacchioni G. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 23. P. 5471–5477. doi 10.1021/jp000284+