

**СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 535.399:535-46

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ZrO_x
ПО ДАННЫМ СПЕКТРОЭЛЛИПСОМЕТРИИ**

© 2016 г. В. Н. Кручинин*, В. Ш. Алиев*, А. К. Герасимова*, В. А. Гриценко**,**

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН,
630090 Новосибирск, Россия**Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kruch@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 11.01.2016 г.
В окончательной редакции 24.03.2016 г.

Методом ионно-лучевого распыления-осаждения металлического циркония в присутствии кислорода при разных парциальных давлениях кислорода в зоне роста синтезированы аморфные нестехиометрические пленки ZrO_x переменного состава и изучены их оптические свойства в спектральном диапазоне 1.12–4.96 эВ. Обнаружено, что при величинах парциального давления кислорода ниже 1.04×10^{-3} Па образуются поглощающие свет пленки с металлическим, а при величинах парциальных давлений выше 1.50×10^{-3} Па – прозрачные пленки с диэлектрическим типами проводимости. Показано, что спектральные зависимости оптических констант пленок ZrO_x хорошо описываются соответствующими дисперсионными моделями: полиномиальной моделью Коши для пленок с диэлектрическим и осцилляторной моделью Лоренца–Друде для пленок с металлическим типами проводимости.

DOI: 10.7868/S0030403416080092

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с дальнейшим увеличением степени интеграции микросхем и, как следствие, уменьшением размера кремниевых приборов в них осуществляется замена диоксида кремния SiO_2 на диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (в англоязычной литературе называемые high-k dielectrics), такие как HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 и т.д. [1]. Одним из перспективных диэлектриков является диоксид циркония, диэлектрическая проницаемость которого в зависимости от модификации меняется в диапазоне 12–40. Диоксид циркония используется в качестве подзатворного диэлектрика и как материал запоминающей среды в флэш-элементах памяти [1, 2].

Большой интерес представляет использование нестехиометрического оксида циркония ZrO_x . Изменение химического состава (стехиометрии) ZrO_x приводит к изменению его электронной структуры, что открывает возможность управления физическими (оптическими и электрическими) свойствами материала. Аналогом ZrO_x являются нестехиометрические оксиды SiO_x и нитриды SiN_x , SiO_xN_y кремния. Изменение химического состава нестехиометрических оксидов SiO_x и нитридов

SiN_x , SiO_xN_y позволяет в широком диапазоне изменять их оптические и электрические свойства [3–8]. Известно, что строение нитридов и оксидов кремния может описываться либо моделью смеси фаз [6], либо моделью твердого раствора [8]. *A priori* не ясно, какой именно моделью описывается строение нестехиометрического ZrO_x .

Целью настоящей работы является изучение оптических свойств нестехиометрического оксида циркония ZrO_x переменного состава.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез пленок ZrO_x

Тонкие (<100 нм) пленки оксида циркония ZrO_x ($x < 2$) осаждались с помощью метода ионно-лучевого распыления-осаждения (Ion Beam Sputtering Deposition), с использованием установки, детально описанной в работе [9]. В качестве подложек были использованы кремниевые пластины $Si(100)$, *n*-типа, с проводимостью 5–7 Ом см. Пластины перед загрузкой травили в растворе HF для снятия естественного окисла. Мишени металлического циркония (99.9%) распылялись пучком ионов Ar^+ в присутствии кислорода высокой чистоты ($O_2 > 99.999\%$). Энергия ионов в пучке составляла 1200 эВ, плотность ионного тока на

Режимы синтеза, толщина и оптические свойства (данные оптических моделей) пленок ZrO_x переменного состава

№ образца	P_{O_2} , Па ($\times 10^3$)	d , нм	Оптические свойства пленок ZrO_x									σ^{***}
			модель Коши			модель Лоренца-Друде						
			a	b^{**}	c^{**}	ϵ_∞ , эВ	E_{1D} , эВ	E_{2D} , эВ	F_i	E_i , эВ	G_i	
1	0.44	76.5*				2.1	13.9	15.2	32.0	0.6	0.4	58
2	0.84	70.5*				2.3	16.8	21.9	34.0	1.4	2.4	
3	1.04	70.9*				3.6	21.4	39.0	24.7	0.6	2.4	69
									15.3	1.5	3.3	
4	1.5	78.0	2.13	1.75×10^4	1.33×10^9				17.4	0.4	5.8	160
5	3.0	86.1	2.11	0.87×10^4	1.41×10^9				2.8	1.5	1.1	
6	3.7	89.9	2.10	1.01×10^4	1.28×10^9							381

*Значения d оценивались по кварцевому датчику из значений скорости роста пленок.

**Значения коэффициентов b и c приведены для шкалы величин длин волн в нм.

***Значения σ рассчитаны при значениях величин ошибок измерений: $\delta\Psi = 0.02^\circ$, $\delta\Delta = 0.05^\circ$.

поверхности мишени $\sim 1 \text{ mA cm}^{-2}$. Перед подачей смеси камера предварительно откачивалась до давления $\sim 10^{-4}$ Па. Во время процесса распыления давление в камере было не выше $\sim 10^{-2}$ Па. Перед нанесением каждой пленки проводилось предварительное распыление мишеней до выхода скорости нанесения пленки до стационарной величины. Контроль скорости нанесения осуществлялся по кварцевому датчику. Начальная температура подложки была комнатной и не превышала $\sim 70^\circ\text{C}$ в процессе роста пленок. Содержание кислорода в пленке ZrO_x ($x < 2$) изменялось за счет вариации парциального давления кислорода при помощи регулятора расхода газа. Парциальные давления кислорода в камере при росте пленок приведены в таблице.

Спектральная эллипсометрия

Дисперсионные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ пленок ZrO_x рассчитывались с помощью спектральной эллипсометрии. Спектральные зависимости эллипсометрических параметров Ψ (соотношение амплитуд s - и p -компонент отраженного и падающего лучей света) и Δ (разность фаз s - и p -компонент отраженного и падающего лучей света) были измерены с помощью спектрального эллипсометра “Спектроскан” в диапазоне длин волн 250–1100 нм (энергий фотонов 1.12–4.96 эВ) [10]. Угол падения луча света на образец составлял 60° , спектральное разрешение прибора – 2 нм, время записи спектра не превышало 20 с.

Решение обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) и подгонка спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ осуществлялись в соответствии с основным уравнением эллипсометрии

$$\text{tg } \Psi e^{-i\Delta} = \frac{R_p}{E_p} \frac{R_s}{E_s}, \tag{1}$$

где R_p , R_s и E_p , E_s – p -, s -компоненты комплексных амплитуд электрического вектора отраженной и падающей световой волны соответственно [11, 12]. При решении ОЗЭ происходила минимизация функции ошибки σ во всем спектральном диапазоне для всех m точек спектра:

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

где Ψ_{exp} , Δ_{exp} и Ψ_{calc} , Δ_{calc} – экспериментальные и расчетные значения эллипсометрических параметров, $\delta\Psi_{\text{err}}$, $\delta\Delta_{\text{err}}$ – величины ошибок измерений. Прозрачные пленки рассчитывались в соответствии с простой оптической моделью однослойной отражающей системы: среда – прозрачная пленка – поглощающая подложка. Для непрозрачных поглощающих пленок использовалась оптическая модель полубесконечной отражающей системы: среда – поглощающая подложка [12–15].

Для пленок, не имеющих поглощения в исследуемом спектральном диапазоне длин волн ($k(\lambda) = 0$), удалось получить низкие значения σ и осуществить достаточно точную подгонку спек-

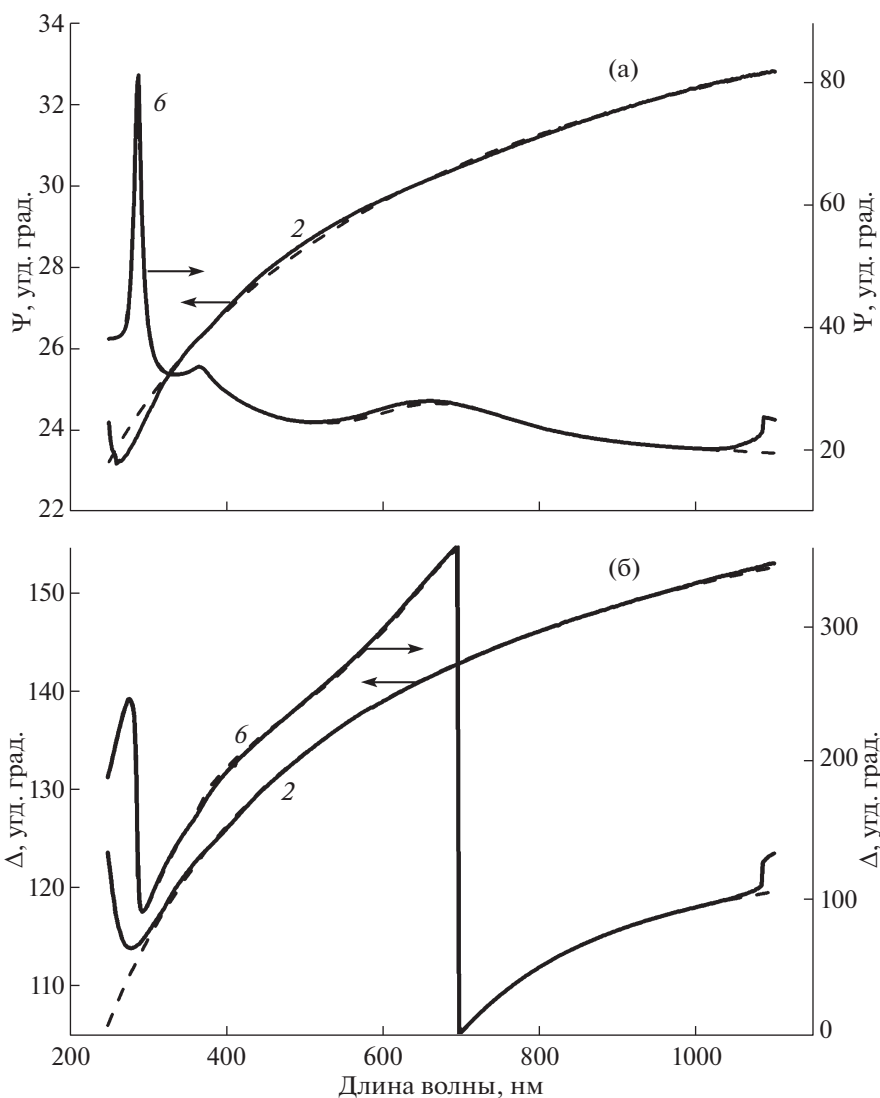


Рис. 1. Спектральные зависимости эллипсометрических углов а: $\Psi(\lambda)$, б: $\Delta(\lambda)$ для пленок ZrO_x переменного состава с металлическим (образец 2) и диэлектрическим (образец 6) типами проводимости. Сплошные линии – экспериментальные спектры, пунктир – расчетные спектры по соответствующим моделям с параметрами, указанными в таблице.

тров $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$, описывая дисперсию с помощью полиномиальной зависимости Коши

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

где a , b , c – коэффициенты, λ – длина волны.

В случаях, если в пленках наблюдалось поглощение во всем измеряемом диапазоне длин волн эллипсометра, для подгонки спектральных зависимостей $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ и расчета дисперсионных зависимостей $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ использовалось приближение Лоренца–Друде (Lorentz–Drude) [16]. Согласно этому приближению, зависимость диэлектрической функции от энергии фотона можно представить как

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty - \frac{E_{1D}^2}{E^2 - iE_{2D}E} + \sum_{i=1}^m \frac{A_i E_i^2}{E_i^2 - E^2 + i\Gamma_i E_i E}, \quad (4)$$

где ε_∞ – значение ε при $E \rightarrow \infty$, второй член выражения (4) отражает вклад свободных носителей Друде, E – энергия фотона (эВ), E_{1D} , E_{2D} – константы (эВ). Межзонные переходы описываются третьим слагаемым Лоренца на основе затухающих гармонических осцилляторов; A_i , E_i и Γ_i – сила, энергия и функция уширения i -го осциллятора из m заложенных при расчете соответственно.

В отдельном эксперименте для сравнительного анализа проводилось измерение поверхности металлического циркония с последующим восстановлением дисперсионных зависимостей $n(\lambda)$,

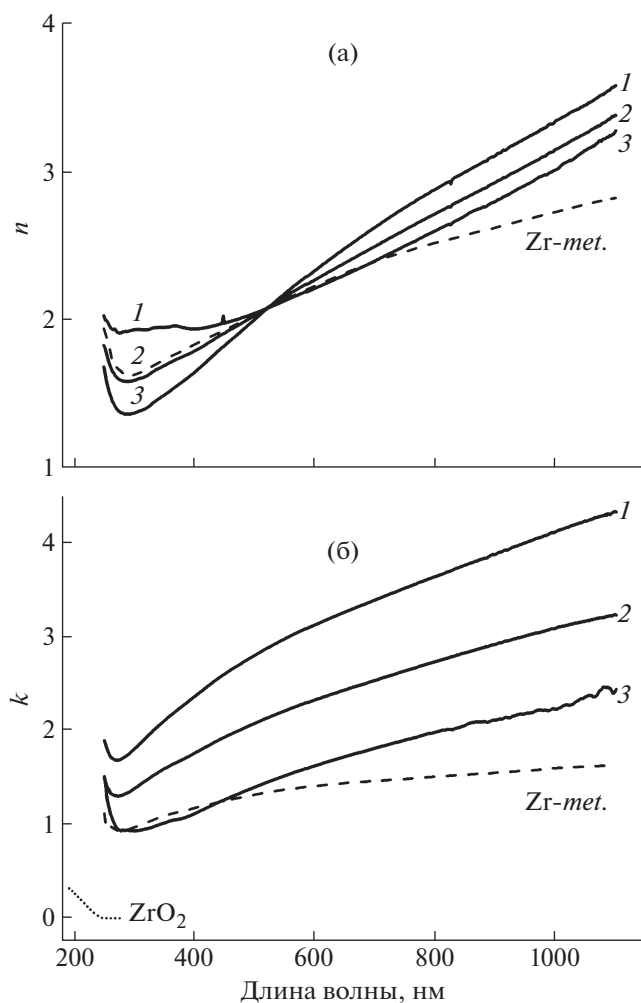


Рис. 2. Спектральные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей показателя преломления пленок ZrO_x переменного состава с металлической проводимостью. На графике также показаны данные для металлического циркония и диоксида циркония [17]. Цифры возле кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

$k(\lambda)$ в соответствии с оптической моделью полубесконечной отражающей системы. Для этого вырезалась пластина циркония $10 \times 10 \times 1$ мм из массивного образца Zr (99.9%). Пластина подвергалась механической полировке и затем ее поверхность очищалась кипячением в толуоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектральные зависимости эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ для пленок ZrO_x переменного состава с различным содержанием кислорода в слое. Характер спектральных зависимостей показывает, что хотя величины толщин выращенных пленок близки (таблица), спектральные зависимости эллипсо-

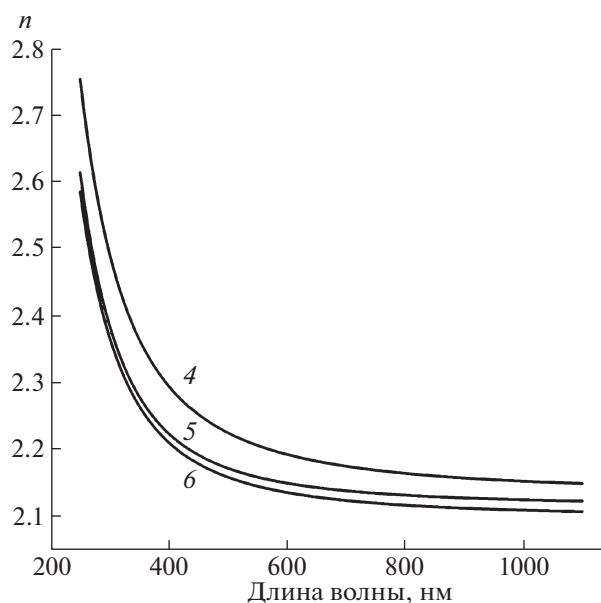


Рис. 3. Спектральная зависимость показателя преломления пленок ZrO_x переменного состава с диэлектрическим типом проводимости. Цифры возле кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

метрических углов $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ для них существенно различны, что указывает и на различные дисперсионные характеристики пленок ZrO_x с различным содержанием кислорода.

Исследованные пленки с точки зрения спектральной зависимости показателя преломления $N(\lambda) = n(\lambda) - k(\lambda)i$ делятся на две группы.

В первой группе образцов (рис. 2а, 2б, образцы № 1–3), сильно поглощающих во всем исследуемом диапазоне длин волн $\lambda = 250–1100$ нм (энергия кванта 1.12–4.96 эВ), синтезированных при величинах давления кислорода $p < 1.04 \times 10^{-3}$ Па, наблюдается аномальная дисперсия показателя преломления, характерная для многих металлов [16]. На рис. 2а, 2б представлены спектральные зависимости действительной $n(\lambda)$ и мнимой $k(\lambda)$ частей показателя преломления $N(\lambda)$ пленок ZrO_x . В диапазоне энергий 1.12–4.96 эВ показатель преломления имеет большую величину и уменьшается с ростом энергии кванта. В диапазоне 4.5–5.0 эВ показатель преломления незначительно возрастает. Для сравнения на рис. 2а, 2б также приведены дисперсионные зависимости $n(\lambda)$, $k(\lambda)$, полученные для металлического циркония.

Для описания дисперсионной зависимости поглощающих сред хорошо подходит осцилляторная модель Лоренца–Друде (4). В таблице приведены значения переменных модели, при которых наблюдалась наилучшая подгонка расчетных величин Ψ_{calc} , Δ_{calc} к измеренным Ψ_{exp} , Δ_{exp} . После введения в дисперсионную модель двух осцилля-

торов достигалась хорошая подгонка спектров с низкими значениями функции ошибки σ .

На рис. 26 представлены спектральные зависимости $k(\lambda)$ мнимой части показателя преломления $N(\lambda)$ пленок ZrO_x , металлического Zr (наши данные) и стехиометрического ZrO_2 (литературные данные). Мнимая часть показателя преломления k (коэффициент экстинкции) связана с коэффициентом поглощения α как $\alpha = 4\pi k/\lambda$. Коэффициент поглощения α входит в закон Бугера–Ламберта–Бера, определяющий ослабление монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде: $I/I_0 = \exp(-\alpha D)$, где D – толщина пленки. Край фундаментального поглощения стехиометрического ZrO_2 расположен при 5.5 эВ [17]. При меньших энергиях кванта ZrO_2 прозрачен. Это означает, что поглощение ZrO_x , наблюдаемое в наших экспериментах, обусловлено избыточным металлом. Этот вывод подтверждается независимо тем, что спектральная зависимость коэффициента поглощения ZrO_x повторяет спектральную зависимость коэффициента поглощения металлического Zr (рис. 26). Уменьшение парциального давления кислорода при синтезе ZrO_x сопровождается увеличением коэффициента экстинкции k во всем спектральном диапазоне $\lambda = 250–1100$ нм ($E = 1.12–4.96$ эВ). Полученные данные по поглощению свидетельствуют в пользу того, что строение пленок ZrO_x описывается моделью смеси фаз, т.е. представляет в первом приближении смесь стехиометрического ZrO_2 и металлического Zr.

Во второй группе образцов (рис. 3, образцы №№ 4–6), прозрачных во всем исследуемом диапазоне энергий кванта (1.12–4.96 эВ), синтезированных при величинах давления кислорода $p > 1.5 \times 10^{-3}$ Па, наблюдается нормальная дисперсия показателя преломления, характерная для диэлектриков. Как видно из данных рис. 3, с ростом длины волны света величина показателя преломления монотонно уменьшается, дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ имеет нормальный вид и хорошо описывается с помощью полиномиальной дисперсионной модели Коши (3). Величины коэффициентов a , b , c модели для образцов 4–6 приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, величины функции ошибки σ для образцов 4–6 имеют высокие значения, уменьшаясь с увеличением давления кислорода в камере при синтезе. Возможно, это связано с наличием небольшого количества металлических кластеров в системе, которые оказывают влияние на суммарную дисперсионную зависимость и ухудшают качество подгонки в соответствии с моделью Коши.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью ионно-лучевого распыления-осаждения металлического циркония в присутствии кислорода при разных парциальных давлениях кислорода в зоне роста синтезированы аморфные нестехиометрические пленки ZrO_x переменного состава и изучены их оптические свойства в спектральном диапазоне длин волн 250–1100 нм (энергия кванта 1.12–4.96 эВ). Обнаружено, что при величинах давления кислорода в источнике ниже 1.04×10^{-3} Па образуются поглощающие свет пленки с металлическим, а при величинах давлений выше 1.5×10^{-3} Па – прозрачные пленки с диэлектрическим типом проводимости. Показано, что спектральные зависимости оптических констант пленок ZrO_x хорошо описываются соответствующими дисперсионными моделями: полиномиальной моделью Коши для пленок с диэлектрическим и осцилляторной моделью Лоренца–Друде для пленок с металлическим типами проводимости.

Работа поддержана грантом РФФ № 16-19-00002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson J. // Rep. Prog. Phys. 2006. V. 69. P. 327.
2. Perevalov T.V., Gritsenko V.A. // Physics-Uspekhi. 2010. V. 53. № 6. P. 561.
3. Sorokin A.N., Karpushin A.A., Gritsenko V.A., Wong H. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 073706.
4. Гриценко В.А. // УФН. 2008. Т. 178. В. 7. С. 727.
5. Hubner K. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 35–36. P. 1011.
6. Novikov Yu.N., Gritsenko V. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 014107.
7. Gritsenko V.A., Kwok R.W.M., Wong H., Xu J.B. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 297. P. 96.
8. Gritsenko V.A., Xu J.B., Wilson I.H., Kwok R.M., Ng Y.H. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 5. P. 1054.
9. Shvets V.A., Aliev V.Sh., Gritsenko D.V., Shaimeev S.S., Fedosenko E.V., Rykhliitski S.V., Atuchin V.V., Gritsenko V.A., Tapilin V.M., Wong H. // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 3025.
10. Рыхлицкий С.В., Снесивцев Е.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю. // ПТЭ. 2007. Т. 2. С. 160.
11. Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: principles and applications. John Wiley & Sons Inc., 2007. 457 p.
12. Jellison G.E., Jr. // Thin Solid Films. 1998. V. 313–314. P. 33.
13. Ramana C.V., Utsunomiya S., Ewing R.C., Becker U., Atuchin V.V., Aliev V.Sh., Kruchinin V.N. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 011917.

14. *Atuchin V.V., Kruchinin V.N., Kalinkin A.V., Aliev V.Sh., Rykhliitskii S.V., Shvets V.A., Spesivtsev E.V.* // *Opt. Spectrosc.* 2009. V. 106. № 1. P. 72.
15. *Ramana C.V., Mudavakkat V.H., Kamala Bharathi K., Atuchin V.V., Pokrovsky L.D., Kruchinin V.N.* // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 031905.
16. *Werner W.S.M., Glantschnig K., Ambrosch-Draxl C.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2009. V. 38. № 4. P. 1013.
17. *Гриценко В.А., Перевалов Т.В.* Физика диэлектрических пленок: атомная и электронная структура. Новосибирск: Изд-во Параллель, 2015. 213 с.