

05;06;07;11

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СПЛАВОВ WSi_2 И $TaSi_2$

© Ю.В.Кудрявцев,¹ Ю.Н.Макогон,² С.В.Туз¹

¹Институт металлофизики АН Украины,
252680 Киев, Украина

²Киевский политехнический институт,
Киев, Украина
(Поступило в Редакцию 3 мая 1995 г.)

Методами спектральной эллипсометрии в энергетическом интервале 0.5–4.5 эВ было проведено исследование оптических свойств аморфных и кристаллических пленок сплавов 5*d*-переходных металлов W и Ta с кремнием, соответствующих стехиометрии $MeSi_2$. Для кристаллических пленок WSi_2 интерпретация в наблюдаемых экспериментально особенностей в спектре $\epsilon_2(h\nu)$ проведена на основании результатов теоретического расчета спектра $\epsilon_2(h\nu)$. Показано, что для обоих сплавов оптические свойства в аморфном состоянии радикально отличаются от свойств кристаллической фазы: ярко выраженные полосы межзонного поглощения, свойственные кристаллической фазе сплавов, отсутствуют в аморфном состоянии. Причина резкого отличия электронных свойств сплавов в аморфном и кристаллическом состоянии связывается с отличием в структуре ближнего порядка.

Введение

Пленки дисилицидов 5*d*-переходных металлов привлекают большое внимание исследователей благодаря комплексу практически полезных свойств (высокая электрическая проводимость, высокотемпературная стабильность и устойчивость к деградации), которые открывают широкие перспективы их практического использования в микроэлектронике в качестве барьеров Шоттки, омических контактов, межслойных диффузионных барьеров и др. Применение силицидов переходных металлов в микроэлектронике позволяет также создавать устройства со сверхвысокой плотностью элементов. Для расширения сферы практического использования пленки дисилицидов 5*d*-переходных металлов необходимо знание закономерностей формирования их электронных свойств в зависимости от кристаллической структуры сплавов.

Для соединений дисилицидов 5*d*-переходных металлов направленные ковалентные связи играют существенную роль в формировании

их свойств [1]. Исходя из этого можно предположить, что изменение позиционного порядка в таких сплавах может приводить к заметному изменению энергетического спектра электронов, а следовательно, и электронных свойств. Поэтому особый интерес возникает к проблеме аморфного состояния (состояния предполагающего хаотическое расположение атомов компонентов) в сплавах $5d$ -переходных металлов с кремнием, соответствующих стехиометрии $MeSi_2$. Эта проблема интересна также в связи с тем, что в большинстве случаев при промышленном получении первый этап формирования пленок дисилицидов $5d$ -переходных металлов методами вакуумной конденсации зачастую связан с образованием аморфной фазы.

Следует также отметить, что в работе [2] "из первых принципов" был проведен расчет энергетического спектра электронов и оптических свойств монокристалла дисилицида вольфрама. Показано, что они существенно зависят от ориентации электрического вектора световой волны к осям кристалла. Последнее обстоятельство может, вероятно, свидетельствовать о высокой структурной чувствительности электронных свойств этого соединения, которые обуславливаются строением энергетического спектра электронов.

Известно, что оптическая спектроскопия является одним из наиболее прецизионных экспериментальных методов исследования особенностей энергетического спектра электронов твердых тел в районе нескольких электрон-вольт вблизи уровня Ферми. Кроме того, ранее было показано, что оптическая спектроскопия является весьма чувствительным методом регистрации тонких изменений в структуре ближнего порядка, при структурной релаксации в аморфном состоянии, которые не всегда удается зарегистрировать традиционными методами исследования [3,4].

Оптические свойства монокристаллов дисилицидов вольфрама ранее исследовались экспериментально в [2,5]. Кроме монокристаллических образцов в [5] были также исследованы и оптические свойства поликристаллических пленок сплава WSi_2 . При этом отмечалось некоторое расхождение свойств моно- и поликристаллических образцов. Оптические свойства поликристаллических пленок дисилицида тантала в работе [6] были изучены путем измерения коэффициента отражения и пропускания с последующей обработкой полученных данных по методу Крамерса-Кронига. Оптические свойства этих сплавов в аморфном состоянии, насколько нам известно, не исследовались.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование особенностей оптических свойств пленки сплавов $W_{0.33}Si_{0.67}$ и $Ta_{0.33}Si_{0.67}$ в аморфном и кристаллическом состояниях.

Методика проведения эксперимента

Пленки сплавов $W_{0.33}Si_{0.67}$ и $Ta_{0.33}Si_{0.67}$ получали магнетронным распылением мишеней, изготовленных методом порошковой металлургии, на кремниевую монокристаллическую подложку при температуре 293 К. Как показали рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования, после получения пленки находились в аморфном состоянии. Толщина пленок для оптических исследований составляла 300 нм. Для перевода пленок сплава $W_{0.33}Si_{0.67}$ в кристаллическое состояние проводился их отжиг в атмосфере водорода в

течение 30 мин при температуре 1173 К. Послойный химический анализ аморфных и кристаллических пленок, полученных таким способом, проводился методами же-спектроскопии и масс-спектроскопии вторичных ионов и показал отсутствие градиента концентрации компонентов по толщине пленки вплоть до 200 нм. Фазовый состав кристаллических пленок контролировался рентгенографически.

Оптические свойства аморфных и кристаллических пленок сплава $W_{0.33}Si_{0.67}$ и $Ta_{0.33}Si_{0.67}$ исследовали при комнатной температуре с помощью поляриметрического метода Битти в энергетическом интервале 0.5–4.5 эВ. По полученным значениям оптических постоянных (показателей преломления n и затухания k) рассчитывали энергетические зависимости мнимой ($\epsilon_2(h\nu) = 2nk$) части диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости, а также коэффициента отражения пленок

$$R(h\nu) = \frac{((n-1)^2 + k^2)}{((n+1)^2 + k^2)}.$$

Полученные результаты и их обсуждения

1) WSi_2 . На рис. 1 приведены полученные в настоящей работе экспериментальные спектры $\epsilon_2(h\nu)$ для поликристаллических и аморфных пленок сплава $W_{0.33}Si_{0.67}$. Видно, что в спектре $\epsilon_2(h\nu)$ для поликристаллического образца присутствуют три максимума, обозначенные на рисунке буквами *A*, *B* и *C*, которые расположены в районе 1.5, 2.7 и 4 эВ. Эти результаты коррелируют с другими экспериментальными

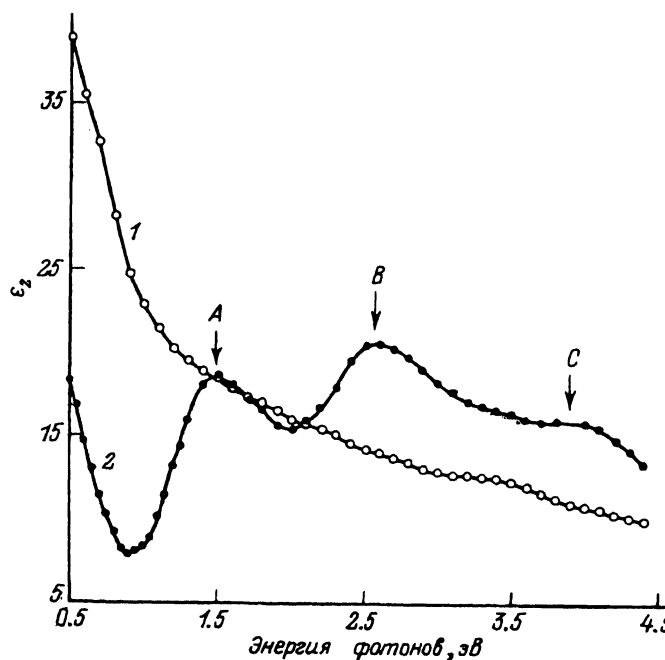


Рис. 1. Спектры $\epsilon_2(h\nu)$ аморфных (1) и кристаллических (2) пленок сплава $W_{0.33}Si_{0.67}$.

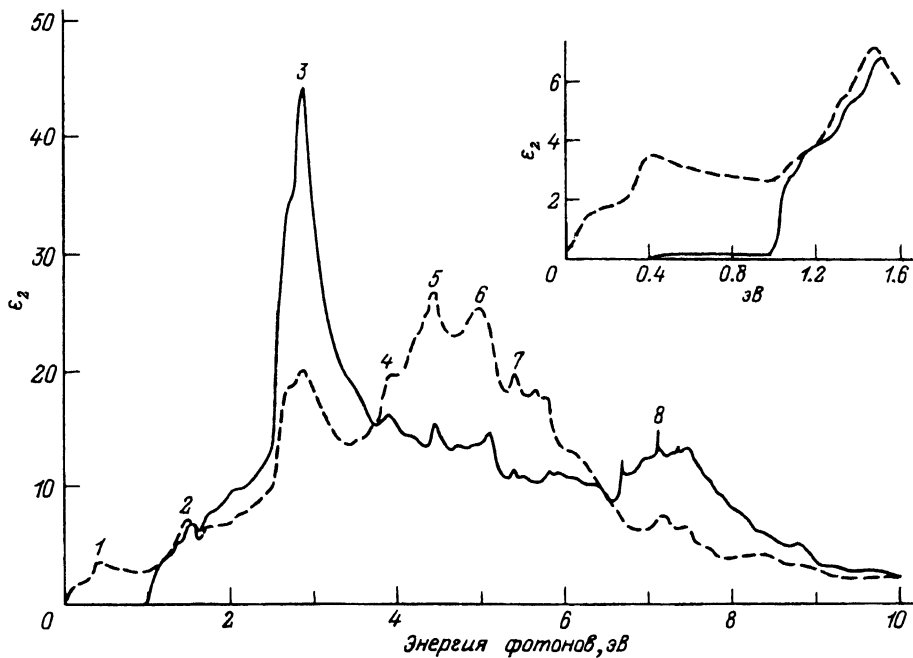


Рис. 2. Рассчитанные спектры $\epsilon_2(h\nu)$ соединения WSi_2 по данным работы [2]. Сплошная линия — для $E \parallel c$, пунктир — для $E \perp c$.

данными [2,5]. В работе [5] было показано, что для обеих поляризаций электрического вектора световой волны E по отношению к оси c кристалла экспериментальные спектры $\epsilon_2(h\nu)$ для монокристаллических образцов характеризуются одной полосой поглощения, максимум которой расположен при 2.3 эВ ($E \parallel c$) и при 2.65 эВ ($E \perp c$). На основании данных для монокристаллических образцов авторы работы [5] в приближении эффективной среды провели моделирование спектра $\epsilon_2(h\nu)$ поликристалла и получили спектр с максимумом в районе 2.45 эВ. Экспериментальное исследование спектра $\epsilon_2(h\nu)$ поликристаллического образца WSi_2 , полученного путем соосаждения компонент, подтвердило положение в спектре основного максимума (2.45 эВ) в модельном спектре. В то же время для поликристаллического образца в спектре $\epsilon_2(h\nu)$ кроме отмеченного выше максимума было обнаружено несколько заметных особенностей, наиболее интенсивная из которых расположена в районе 1.7 эВ. Для объяснения существования дополнительных максимумов в экспериментальном спектре $\epsilon_2(h\nu)$ для поликристаллического образца авторами [5] выдвигалось ряд предположений, среди которых были а) интерференционные эффекты, б) отличие от стехиометрического состава и в) поверхностная неровность образца, обусловленная большим размером зерна.

Для интерпретации полученных в настоящей работе данных воспользуемся результатами теоретических расчетов спектра $\epsilon_2(h\nu)$ для соединения WSi_2 [2]. На рис. 2 приведены спектры мнимой части диагональных компонент тензора диэлектрической проницаемости соединения WSi_2 для двух ориентаций электрического вектора световой волны

по отношению к оси c кристалла, полученные в работе [2]. Видно, что оптические свойства WSi_2 существенно анизотропны, для $E \parallel c$ кривая $\varepsilon_2(h\nu)$ имеет одну яркую особенность — интенсивный максимум в районе 2.9 эВ, а для ориентации $E \perp c$ в спектре $\varepsilon_2(h\nu)$ присутствует заметно большее число максимумов, которые расположены в районе 0.5, 1.5, 2.9, 4.5 и 5 эВ. Основные пики в спектрах $\varepsilon_2(h\nu)$ обусловлены переходами электронов с 5-, 6- и 7-й зон, расположенных в районе 0.5–0.8 Ry на 8-, 9-, 10- и 11-ю зоны, которые расположены в интервале энергий 0.9–1.3 Ry . Резкое отличие в величине матричных элементов переходов для $E \parallel c$ и $E \perp c$ ориентаций существенно меняет результирующую форму спектра для каждой поляризации электрического вектора световой волны. Для интерпретации полученных в настоящей работе экспериментальных данных мы ограничимся рассмотрением полос, которые расположены в интервале энергий 1–5 эВ. Применяя систематику, использованную в работе [2], можно отметить, что полоса 2 образована переходами электронов из 8-й зоны в 9-ю в районе точки высокой симметрии Z . Мощный (для поляризации $E \parallel c$) пик в районе 2.9 эВ образован переходами электронов в большую часть зоны Бриллюэна в районе точек (Γ, c, Z, P) , а также направлений высокой симметрии $\Gamma-c$, $b-a$, $X-P$ и во внутренних частях зоны Бриллюэна. Наиболее интенсивный максимум 4 для $E \perp c$ поляризации при 4.4 эВ обусловлен переходами электронов в широкой области k -пространства, включая $d-c$, $a-b$ -направления вблизи точек высокой симметрии Γ и d .

Сопоставление положения и интенсивности полос в экспериментальном и теоретическом спектрах $\varepsilon_2(h\nu)$ позволяет, с нашей точки зрения, связать полосу A в экспериментальном спектре, полученном в настоящей работе, с полосой 2 в теоретическом, полосу B — с полосой 3, а полосу C — с полосой 5 и, следовательно, с рассмотренными выше переходами электронов между соответствующими зонами в определенных участках зоны Бриллюэна. Резкий рост $\varepsilon_2(h\nu)$ с уменьшением энергии квантов ($h\nu < 1$ эВ) связан, по-видимому, с включением внутрizonного механизма поглощения света.

На рис. 3 приведены спектры коэффициента отражения $R(h\nu)$ аморфных и кристаллических пленок сплава WSi_2 . Наиболее яркой особенностью зависимости $R(h\nu)$ для кристаллического образца является наличие глубокого минимума в районе 0.85 эВ, что отражает существование области относительной прозрачности сплава. Следует отметить, что положение этого минимума в спектре $R(h\nu)$ для исследованного в настоящей работе поликристаллического образца сплава WSi_2 смещено в высокоэнергетическую область по сравнению с монокристаллическими образцами [2,5]. Причина существования минимума в зависимости $R(h\nu)$ проанализирована в работе [2] и связана с наличием псевдощели (глубокого минимума в энергетической зависимости плотности электронных состояний $N(E)$), возникшей в результате того, что уровень Ферми пересекает малое число зон.

Оптические свойства ($\varepsilon_2(h\nu)$ и $R(h\nu)$) сплава $\text{W}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ в аморфном состоянии радикально отличаются от свойств в кристаллическом: в спектре $\varepsilon_2(h\nu)$ аморфного сплава отсутствуют полосы межзонного поглощения, характерные для кристаллического состояния (рис. 1), а также в ближней ИК области спектра величины ε_2 существенно боль-

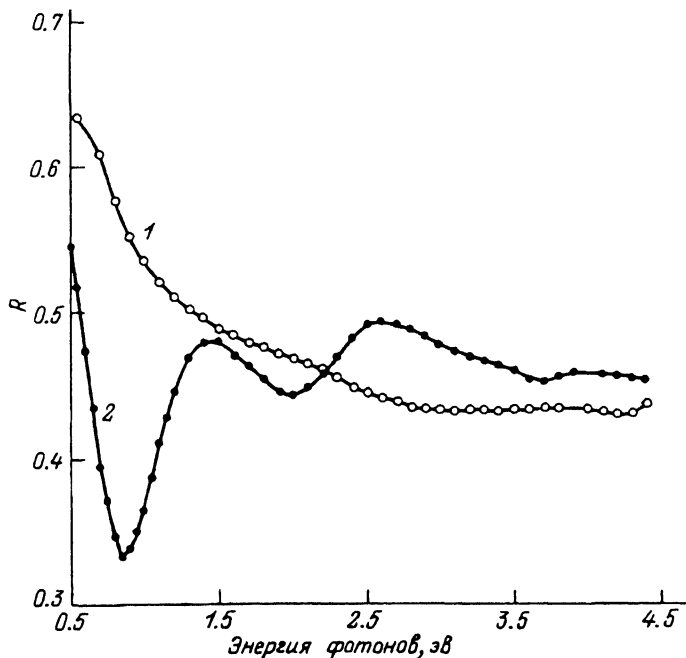


Рис. 3. Спектры $R(h\nu)$ аморфных (1) и кристаллических (2) пленок сплава $W_{0.33}Si_{0.67}$.

ше. В спектре коэффициента отражения $R(h\nu)$ полностью исчезает минимум отражения, располагавшийся для кристаллического образца в районе 0.85 эВ (исчезает "окно" относительной прозрачности).

Такие радикальные отличия спектров $\varepsilon_2(h\nu)$ и $R(h\nu)$ аморфного и кристаллического образцов являются следствием существенных изменений, происходящих в энергетическом спектре электронов сплава. В работе [3] исследовали оптические свойства аморфных и кристаллических сплавов $Co_{1-x}W_x$ и показали, что в этих сплавах переход из кристаллической фазы в аморфную также сопровождается заметным изменением спектров оптического поглощения. Однако при этом отмечалось, что изменения носят эволюционный характер, при котором спектры оптического поглощения аморфной фазы можно смоделировать путем "размывания" соответствующих спектров кристаллической фазы. Из этого авторы делали вывод, что в сплавах $Co_{1-x}W_x$ в аморфном состоянии, по-видимому, сохраняется ближний порядок, характерный для кристаллической фазы. Радикальное отличие ситуации, наблюдаемой в настоящей работе по сравнению с работой [3], позволяет сделать вывод, что в сплаве $W_{0.33}Si_{0.67}$ в аморфном состоянии происходит существенное изменение как позиционного, так и химического порядка, что в конечном случае и является причиной изменения спектров $\varepsilon_2(h\nu)$ и $R(h\nu)$. При этом радикальные изменения происходят как раз в тех областях энергетического спектра электронов, которые принимали участие в образовании отмеченных выше полос межзонного поглощения кристаллического сплава.

2) $TaSi_2$. В связи с ярким характером проявления влияния перехода аморфное состояние—кристаллическое в сплаве WSi_2 на его оптические

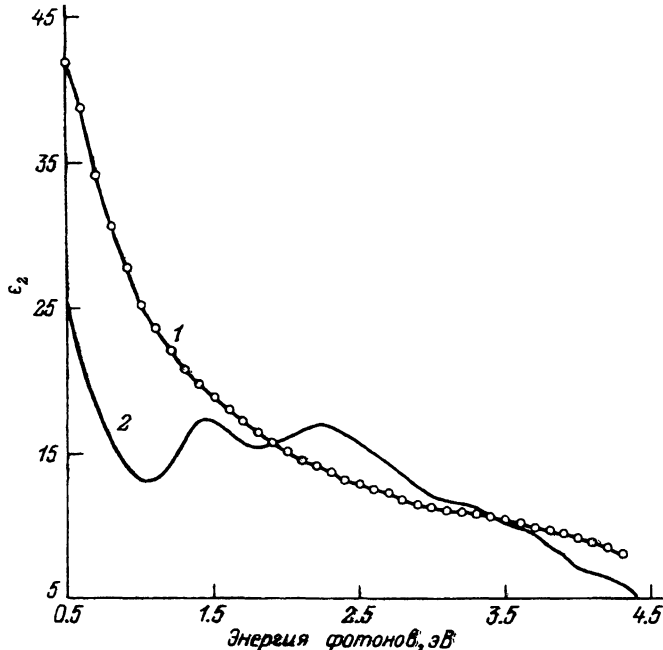


Рис. 4. Спектры $\epsilon_2(h\nu)$ аморфных (1) и кристаллических (2) пленок сплава $Ta_{0.33}Si_{0.67}$.

Спектр $\epsilon_2(h\nu)$ кристаллических пленок взят из работы [6].

свойства и ЭСЭ представляется интересным выяснить, насколько общими для других дисилицидов $5d$ -металлов являются отмеченные выше закономерности. С этой целью в настоящей работе также было проведено исследование оптических свойств аморфных пленок дисилицида тантала, металла, располагающегося рядом с W в периодической системе элементов. Оптические свойства соединения $TaSi_2$ были исследованы в работе [6] на тонкопленочных образцах, кристаллическое состояние в которых создавалось путем отжига аморфных пленок сплава $Ta_{0.33}Si_{0.67}$. Отметим, что в спектрах $\epsilon_2(h\nu)$ кристаллических фаз сплавов WSi_2 и $TaSi_2$ наблюдается внешнее сходство.

На рис. 4 приведены спектры $\epsilon_2(h\nu)$ для кристаллических [6] и аморфных пленок сплава $Ta_{0.33}Si_{0.67}$. Спектр $\epsilon_2(h\nu)$ для кристаллических образцов характеризуется двумя заметными полосами поглощения, расположенными в районе 1.4 и 2.25 эВ. В то же время для аморфного образца сплава $Ta_{0.33}Si_{0.67}$ в спектре $\epsilon_2(h\nu)$ отсутствуют какие-либо заметные особенности, которые могли бы быть проявлением полос межзонного поглощения, что напоминает ситуацию, которая наблюдалась для сплава WSi_2 .

Выводы

Экспериментальные исследования оптических свойств аморфных и кристаллических пленок сплавов $W_{0.33}Si_{0.67}$ и $Ta_{0.33}Si_{0.67}$ показали, что потеря трансляционной симметрии приводит к радикальным изменениям оптических характеристик. Такие изменения отражают существенные отличия энергетического спектра электронов аморфной и кристал-

лической фаз сплавов, что в свою очередь может быть вызвано только нарушением ближнего порядка в первых координационных сферах аморфной фазы.

Авторы выражают благодарность В.Н.Антонову и И.В.Лежненко за полезные замечания при обсуждении результатов работы.

Список литературы

- [1] Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия. 272 с.
 - [2] Antonov V.N., Antonov V.I., Jepsen O. et al. // Phys. Rev. B. 1991 (II). Vol. 44. N 16. P. 8437-8445.
 - [3] Вознюк Б.П., Гончаров Р., Дубовик Я. др. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 3. С. 694-699.
 - [4] Кудрявцев Ю.В., Лежненко И.В., Лесник А.Г. // Металлофизика. 1984. Т. 6. № 2. С. 86-91.
 - [5] Ferrieu F., Vignier C., Cros A. et al. // Sol. St. Commun. 1987. Vol. 62. N 7. P. 455-459.
 - [6] Borghesi A., Nosenzo L., Piaggi A. et al. // Phys. Rev. B. 1988 (II). Vol. 38. N 15. P. 10 937-10 940.
-