

06;07

## Фотолюминесценция пленок Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, формируемых методом молекулярного наслаивания

© А.П. Барабан, В.А. Дмитриев, В.А. Прокофьев, В.Е. Дрозд, Е.О. Филатова

Санкт-Петербургский государственный университет  
E-mail: bobapro@ya.ru

Поступило в Редакцию 17 сентября 2015 г.

Пленки Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> различной толщины (20–100 nm), синтезированные методом молекулярного наслаивания на подложках кремния Si *p*-типа и термически окисленного кремния, изучены методами высокочастотных вольт-фарадных характеристик и фотолюминесценции (ФЛ). Установлено формирование канала дырочной проводимости в системе Si–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–полевой электрод. Предложена модель электронного строения пленок Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на основе анализа измеренных спектров ФЛ и проведенных электрофизических исследований.

Одним из приоритетных направлений современной твердотельной электроники и оптоэлектроники является совершенствование технологии синтеза диэлектриков низкотемпературными методами [1,2], среди которых метод молекулярного наслаивания (МН) представляет наибольший интерес. Техника МН заключается в последовательном использовании самозавершающихся химических реакций газ — твердое тело. Метод является поверхностно-контролируемым процессом, что позволяет выращивать слои веществ толщиной вплоть до монослоя. Пленки получаются однородными и одинаковыми по толщине по всей площади подложки [3].

Особый интерес представляет разработка процесса синтеза Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который может использоваться в статических и динамических оперативных запоминающих устройствах (ОЗУ), твердотельных конденсаторах нового поколения, характеризующихся максимальным отношением емкость/габариты, а также во внешних блокирующих диэлектрических слоях элементов памяти на кремниевой основе и резистивной памяти [1,2,4]. Следует отметить, что для диагностики структур

полупроводник–диэлектрик наряду с электрофизическими методами активно используются люминесцентные методы исследования [5,6].

Целью данной работы являлись отработка технологии синтеза слоев  $Ta_2O_5$  различной толщины методом МН, а также изучение свойств синтезированных структур ( $Si-Ta_2O_5$ ) методом фотолюминесценции.

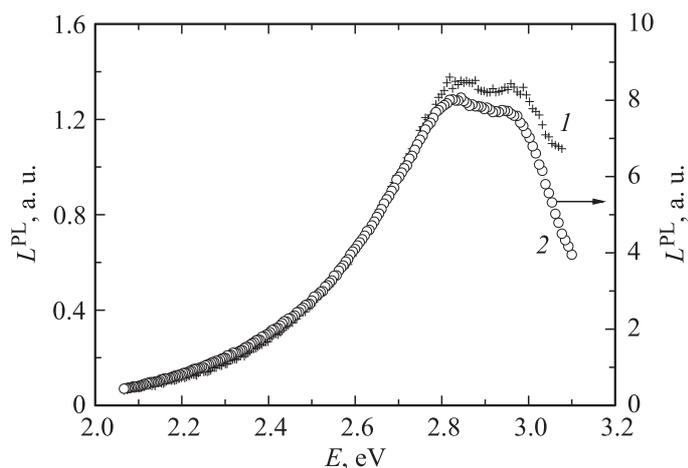
Пленки  $Ta_2O_5$  (20–100 nm) выращивались методом МН на кремниевых подложках ( $p$ -типа, концентрация легирующей примеси  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) диаметром 100 mm. Также были синтезированы слои на пластинах Si с предварительно сформированным слоем  $SiO_2$ . Окисление кремниевых пластин проводилось в атмосфере кислорода с минимальным содержанием фрагментов воды при  $1000^\circ\text{C}$ . Толщина окисла составляла 50 nm. Один цикл МН синтеза пленки  $Ta_2O_5$  состоял из двух реакций: в первой в качестве прекурсора использовался хлорид тантала ( $TaCl_5$ ), а во второй — пары воды. Поскольку, при комнатной температуре хлорид тантала представляет собой кристаллическое вещество, основная технологическая проблема для успешной реализации метода МН заключалась в отработке технологии, обеспечивающей хорошо контролируемый процесс испарения  $TaCl_5$ . В результате проведенных исследований были выбраны рабочие диапазоны температур ( $180\text{--}250^\circ\text{C}$  — температура кремниевой подложки,  $45\text{--}90^\circ\text{C}$  — температура испарителя), при которых осуществлялся дальнейший синтез структур  $Si-Ta_2O_5$  и структур  $Si-SiO_2-Ta_2O_5$ . Использование вращающейся подложки обеспечило высокую скорость роста пленок.

Характеризация электронного строения формируемых слоев  $Ta_2O_5$  проводилась методами высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и фотолюминесценции (ФЛ). Регистрация ВФХ проводилась в системах металл–диэлектрик–полупроводник и электролит–диэлектрик–полупроводник. В качестве полевых электродов использовались алюминий и электролит — одномолярный раствор сульфата натрия. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ снимались на установке Fluorolog-3 (HORIBA Jobin Yvon), состоящей из двух независимых монохроматоров, выполненных по схеме Черни–Тернера с одной дифракционной решеткой 1200 1/mm. Для возбуждения ФЛ использовалось излучение ксеноновой лампы мощностью 450 W. Спектры регистрировались в режиме счета фотонов с помощью ФЭУ R928P. Скорость сканирования регистрируемого спектра составляла 150 nm/s. Длина волны возбуждающего излучения варьировалась в спектральном диапазоне 275–400 nm. Спектральная ширина монохроматора возбуж-

дения ФЛ составляла 10 nm, спектральная ширина монохроматора регистрации люминесценции 5 nm. Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне, который определялся длиной волны возбуждения  $\lambda_{exit}$  и составлял диапазон от  $(\lambda_{exit} + 30 \text{ nm})$  до  $(2\lambda_{exit} - 30 \text{ nm})$ , что исключало влияние второго порядка дифракции на регистрируемый спектр ФЛ. Спектры корректировались на спектральную чувствительность аппаратуры и нормировались на ток фотодиода, пропорциональный интенсивности лампы возбуждения.

Как показали фотоинжекционные измерения, структуры Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (с толщинами диэлектрического слоя 20–100 nm) характеризуются незначительным потенциальным барьером для электронов ( $\sim 0.4 \text{ eV}$ ) на границе Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что согласуется с литературными данными [1]. Наличие на границе полупроводник–диэлектрик незначительного потенциального барьера для электронов, а также заметная дырочная проводимость синтезируемых слоев Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> затрудняют корректное проведение измерений ВФХ структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Поэтому измерения высокочастотных ВФХ были проведены на структурах Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в которых слой SiO<sub>2</sub> блокирует возможность электронного и дырочного обмена между кремниевой подложкой и слоем Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В результате была получена величина относительной диэлектрической проницаемости для пленок Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в диапазоне толщин 20–100 nm, которая составила  $13.5 \pm 0.5$ . Толщина пленок Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> определялась с помощью сканирующего ионного гелиевого микроскопа Zeiss ORION по изображению поперечного среза образца.

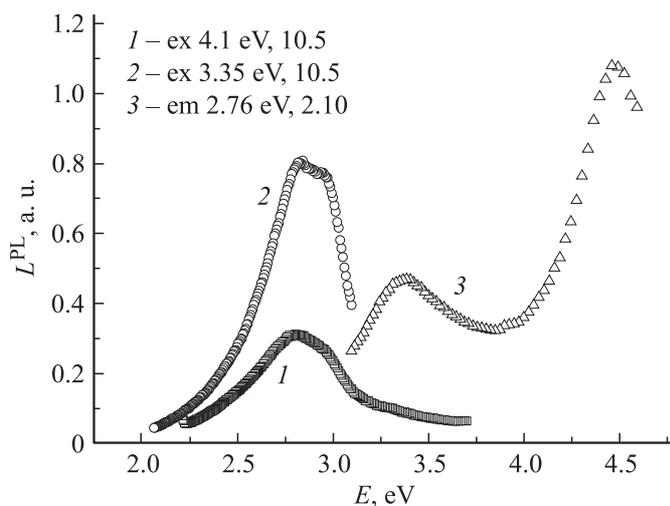
Анализ спектров ФЛ структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и контрольных структур Si-SiO<sub>2</sub> в диапазоне энергий возбуждения (4.51–3.1 eV) показал независимость вида спектрального распределения ФЛ структур со слоем Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от сорта используемой при синтезе подложки (Si или SiO<sub>2</sub>) и толщины слоя Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (в диапазоне изученных толщин 35–150 nm), а также отсутствие вклада ФЛ от слоя SiO<sub>2</sub> при толщинах Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> более 35 nm. На рис. 1 приведены спектры ФЛ структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (35 nm) и Si-SiO<sub>2</sub> (55 nm)-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 nm), измеренные при энергии возбуждения 3.35 eV (370 nm). Из рис. 1 видно, что интенсивность люминесценции примерно пропорциональна толщине слоя пентоксида тантала. Исходя из вышесказанного можно заключить, что центры люминесценции формируются в объеме пентоксида тантала непосредственно в процессе его синтеза. В этом случае приведенные на рис. 2 спектры ФЛ и спектры возбуждения ФЛ полностью обусловлены оптическими процессами в слое Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Рис. 1.** Спектры ФЛ структур Si– $Ta_2O_5$  (35 nm) (1) и структур Si– $SiO_2$  (55 nm)– $Ta_2O_5$  (100 nm) (2) при энергии возбуждения 3.35 eV (370 nm).

Было установлено, что все измеренные спектры ФЛ могут быть представлены единым образом: в виде суммы гауссовых распределений с фиксированными энергетическим положением, относительной интенсивностью и дисперсией. Было установлено, что для всех образцов, содержащих пентоксид тантала, спектр ФЛ представляет собой набор полос излучения с максимумами распределения при энергиях:  $2.6 \pm 0.1$ ,  $2.8 \pm 0.1$ ,  $3.0 \pm 0.1$ ,  $3.2 \pm 0.1$  eV. Для спектров возбуждения ФЛ был получен набор из полос поглощения с максимумами при энергиях  $3.3 \pm 0.1$ ,  $3.9 \pm 0.1$  и  $4.4 \pm 0.1$  eV. Дисперсия всех полос составляла  $0.20 \pm 0.05$  eV.

Спектры ФЛ определяются исключительно излучательными процессами, происходящими в слоях  $Ta_2O_5$ , и, следовательно, содержат информацию об их электронной структуре. Результаты разложения спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ свидетельствуют о достаточно сложной электронной структуре слоев пентоксида тантала. Наличие высокоэнергетичной полосы в спектре возбуждения ФЛ, энергия которой соответствует ширине запрещенной зоны  $Ta_2O_5$  4.4 eV, [1,4], позволяет связать наблюдаемые полосы ФЛ с набором электронных состояний,



**Рис. 2.** Спектры ФЛ при энергии возбуждения 4.1 eV (1) и 3.35 eV (2) и возбуждения ФЛ в области энергий 2.78 eV (3) структур Si–SiO<sub>2</sub> (55 nm)–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 nm).

энергетически расположенных в запрещенной зоне Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При этом возбуждение центров люминесценции с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, связывается с оптически стимулированным переходом электронов из валентной зоны Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на соответствующий энергетический уровень с последующей излучательной релаксацией. Так, спектральное распределение ФЛ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при возбуждении в области энергий 3.3 eV (рис. 2, кривая 2) состояло из трех полос излучения с максимумами при энергиях 2.6, 2.8 и 3.0 eV.

На основе проведенного анализа можно предложить модель электронного строения слоев пентоксида тантала, сформированных на поверхности кремния (двуоксида кремния) методом МН (рис. 3).

Схема, представленная на рис. 3, позволяет объяснить спектральный состав люминесценции при любом способе ее возбуждения. Важно отметить, что наличие в запрещенной зоне пентоксида тантала системы энергетических уровней, расположенных на 2.8–3.2 eV выше потолка валентной зоны Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, приводит к формированию канала дырочной проводимости в системе Si–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–полевой электрод, наличием которого

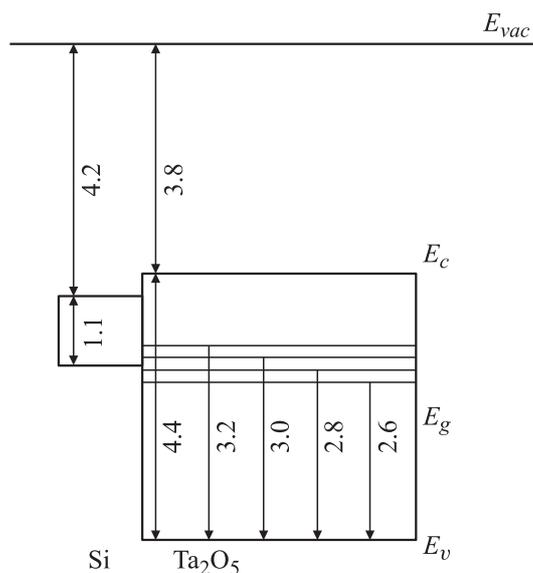


Рис. 3. Энергетическое строение структуры Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

и обусловлены проблемы измерения высокочастотной емкости структур Si-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В системе Si-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> слой SiO<sub>2</sub> блокирует протекание дырочного тока, что позволяет проводить измерения высокочастотной емкости с целью изучения электрофизических характеристик формируемых структур.

Таким образом, низкотемпературным методом молекулярного наплавления на кремниевой подложке были синтезированы слои Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> различной толщины (20–100 nm). На основе высокочастотных емкостных и фотолюминесцентных измерений были определены основные электрофизические характеристики сформированных структур и предложена модель их электронного строения.

Работа выполнена с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ СПбГУ. Исследования проводились при поддержке гранта СПбГУ № 11.37.656.2013.

## Список литературы

- [1] Гриценко В.А., Тысченко И.Е., Попов В.П., Перевалов Т.В. Диэлектрики в наноэлектронике. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2010. 258 с.
- [2] Перевалов Т.В., Гриценко В.А. // УФН. 2010. Т. 180. № 6. С. 587–603.
- [3] Drozd V.E., Baraban A.P., Nikiforova I.O. // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 83. P. 583–586.
- [4] John Robertson, Robert M. Wallace // Mater. Sci. Eng. R. 2015. V. 88. P. 1–41.
- [5] Барабан А.П., Дмитриев В.А., Матвеева О.П., Прокофьев В.А. // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2012. В. 4. С. 49–53 .
- [6] Baraban A.P., Dmitriev V.A., Petrov Yu.B., Timofeeva K.A. // Semiconductors. 2013. V. 47. N 13. P. 1711–1714.