

Шилов А.О., Савченко С.С., Вохминцев А.С.,
Гриценко В.А., Ильяшенко И.Н., Вайнштейн И.А.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ГАФНИЯ В ОБЛАСТИ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Аннотация. В работе были измерены спектры оптического поглощения тонких плёнок диоксида гафния. С использованием наблюдаемых интерференционных пиков была выполнена оценка толщины плёнки $d = 288 \pm 4$ нм, а также рассчитаны дисперсионные кривые для показателей преломления и экстинкции среды, действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости. На основе построения Тауца для спектра оптического поглощения в области собственного края была определена ширина запрещённой зоны $E_g = 5.40 \pm 0.05$ эВ в предположении непрямых разрешенных переходов.

Ключевые слова: HfO_2 , спектры оптического поглощения, интерференция в тонких плёнках, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, показатель затухания среды, ширина запрещенной зоны

Abstract. Optical absorption spectra for HfO_2 thin films were measured. Thin film interference was used to determine film thickness, which is $d=288.4$ nm, and to calculate dispersion curves for refractive index, absorption coefficient and both real and imaginary parts of dielectric permittivity. Absorption edge was analyzed to estimate value of the energy gap $E_g = 5.40 \pm 0.05$ eV.

Keywords: HfO_2 , optical absorption spectra, thin film interference, dielectric permittivity, refractive index, extinction coefficient, energy gap width

Введение

Диоксид гафния представляет собой high-k диэлектрик с шириной запрещенной зоны $E_g = 5.3 - 5.7$ эВ [1]. Проявление сегнетоэлектрических свойств и реализация процессов резистивного переключения при допировании ионами различных элементов, высокая диэлектрическая проницаемость в исходном и легированном состояниях делают HfO_2 наряду с родственными диоксидами металлов из своей подгруппы (TiO_2 , ZrO_2) перспективным материалом для создания элементов энергонезависимой памяти нового поколения [2 – 5].

Существуют различные методы создания тонких плёнок HfO_2 , такие как атомное слоевое осаждение, ионно-лучевое и магнетронное распыление и другие [6, 7]. Оптические параметры оксидных плёнок во многом определяются структурой, а значит и способами их получения, что, в свою очередь, влияет на область применения синтезированного материала. [1] Для решения ряда фундаментальных проблем, связанных с практическим применением диоксида

гафния в опто- и наноэлектронике, требуется глубокое понимание особенностей его электронной структуры и дальнейшее изучение закономерностей формирования его оптических свойств [8]. Данная работа посвящена исследованию спектров оптического поглощения в тонких плёнках HfO_2 , расчету их спектральных характеристик и оценке ширины запрещённой зоны.

Образцы и методика эксперимента

В ходе работы исследовались тонкие плёнки диоксида гафния (ИФП СО РАН), полученные методом ионно-лучевого распыления-осаждения на подложке кварца КУ $9 \times 9 \times 1 \text{ мм}^3$ в присутствии кислорода. Измерение спектров оптического поглощения (ОП) было выполнено при комнатной температуре с помощью спектрофотометра SHIMADZU UV-2450 в диапазоне длин волн 190 – 900 нм с шагом 0.5 нм. Спектральная ширина щели составляла 2 нм. Предварительно был определён спектр ОП кварцевой подложки, для анализа поглощения оксидных плёнок использовали разностные спектры.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена измеренная зависимость оптической плотности от длины волны. Обнаружено, что при $\lambda < 230 \text{ нм}$ наблюдается резкий рост поглощения, который обусловлен оптическими переходами в области края собственного поглощения исследуемого материала. В области прозрачности и слабого поглощения при $\lambda > 230 \text{ нм}$ форма спектра существенно искажена эффектами интерференции в тонкой плёнке. Для исключения указанного влияния, а также для оценки толщины плёнки и её оптических параметров была использована известная методика [7]. В рамках данного подхода были построены огибающие кривые для спектра пропускания и на их основе вычислено среднее геометрическое для пропускания, см. вставку на рис. 1.

Известно, что дисперсионная зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ в точках максимумов и минимумов интерференции описывается выражением [9]:

$$n(\lambda) = \left[\left(\frac{2s(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{2s(T_M - T_m)}{T_M \cdot T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \right)^2 - s^2} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где $s(\lambda)$ – показатель преломления подложки, $T_M(\lambda)$ и $T_m(\lambda)$ – значения пропускания для верхней и нижней огибающих, соответственно.

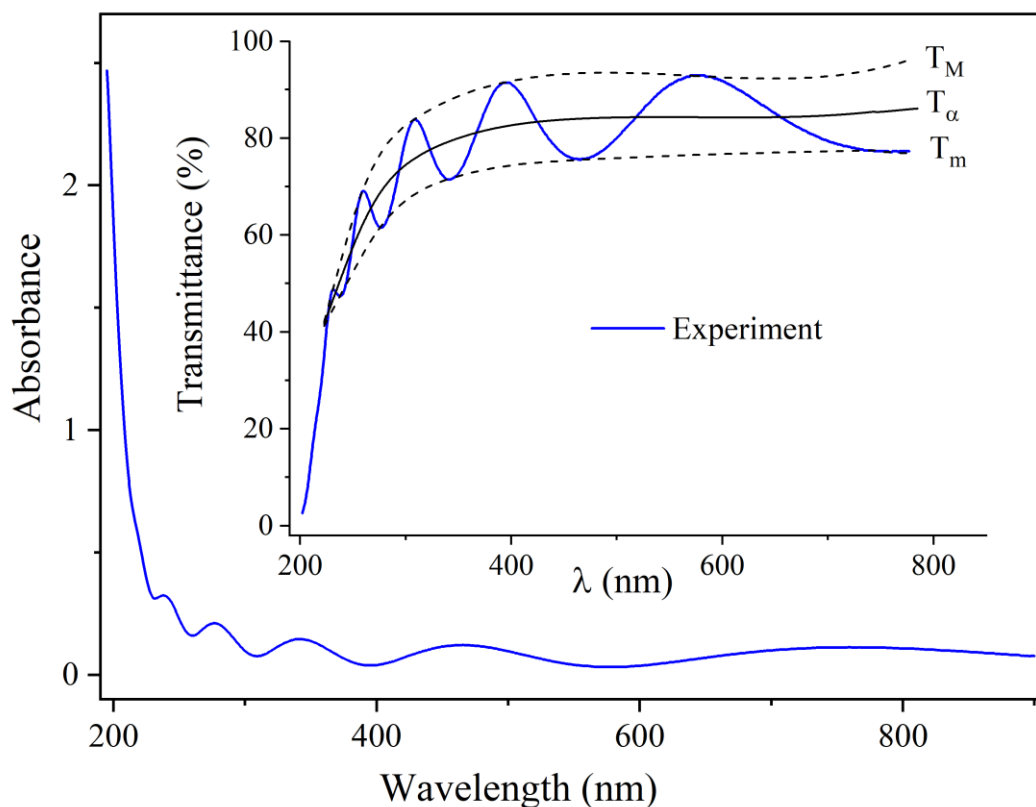


Рисунок 1 – Спектр ОП тонкой плёнки HfO_2 .

На вставке к рисунку показан спектр пропускания с огибающими кривыми

Показатель преломления кварцевой подложки $s(\lambda)$ был определён при помощи измеренного спектра пропускания. Используя рассчитанную таким образом зависимость $n(\lambda)$, можно оценить толщину плёнки d :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (2)$$

где, n_1 и n_2 – показатели преломления для двух соседних максимумов или минимумов при длинах волн λ_1 и λ_2 . Отметим, что при этом крайние экстремумы не следует учитывать. В завершении сделанные оценки для толщины d и показателя преломления n уточнялись при помощи закона интерференции $2nd = m\lambda$ в тонких плёнках.

В результате выполненного анализа была рассчитана толщина исследуемой пленки $d = 288 \pm 4$ нм. На рис. 2 квадратными символами показаны значения показателя преломления n в точках интерференционных максимумов и минимумов. На основе численного описания указанных данных уравнением Коши [10] была построена дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ (рис. 2, кривая 1):

$$n = C_1 + C_2 / \lambda^2, \quad (3)$$

где $C_1 = 1.908$ и $C_2 = 2.15 \times 10^{-4} \text{ нм}^2$ – полуэмпирические константы, значения которых для исследуемой плёнки были определены в ходе аппроксимации.

Для сравнения приведена также зависимость $n(\lambda)$ для кубической модификации HfO_2 [12], см. рис. 2, кривая 2. Кроме того, на основе экспериментальных значений коэффициента поглощения α была рассчитана дисперсионная кривая для показателя экстинкции среды $k(\lambda) = \alpha\lambda/4\pi$, см. рис. 2, кривая 3.

На вставке к рисунку 2 показаны расчетные дисперсионные зависимости для действительной $\text{Re}(\epsilon) = n^2 - k^2$ и мнимой $\text{Im}(\epsilon) = 2nk$ составляющих диэлектрической проницаемости. Результаты вполне согласуются с независимыми теоретическими данными для HfO_2 , полученными методом линеаризованной дополненной плоской волны с использованием потенциала Тран-Блаха, модифицированного Бекке-Джонсоном [11].

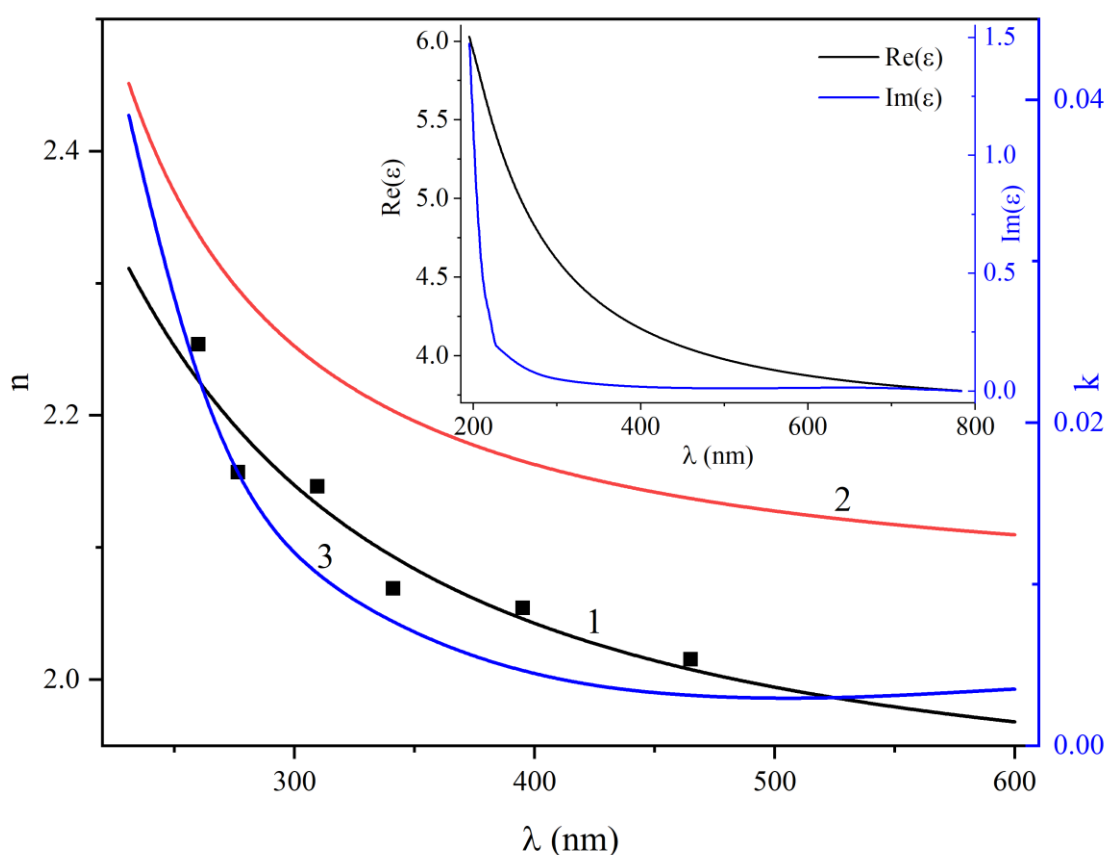


Рисунок 2 – Дисперсионные зависимости для показателя преломления и коэффициента экстинкции в тонких плёнках HfO_2 .

Квадратные символы – значения показателя преломления, рассчитанные с использованием ур. (1) и (2); 1 – аппроксимация экспериментальных данных уравнением Коши (4); 2 – зависимость $n(\lambda)$ для кубической модификации HfO_2 [12]; 3 – зависимость $k(\lambda)$. На вставке представлены дисперсионные зависимости для действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости.

Экспериментальные данные оптического поглощения при $\lambda < 230$ нм были использованы для оценки ширины запрещенной зоны (33) с использованием построения Тауца в энергетическом представлении [13, 14]. Известно, что край собственного поглощения в HfO_2 формируется непрямыми межзонными переходами [15], для которых можно записать [13]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2, \quad (4)$$

где $h\nu$ – энергия падающего фотона, эВ; B – константа, $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

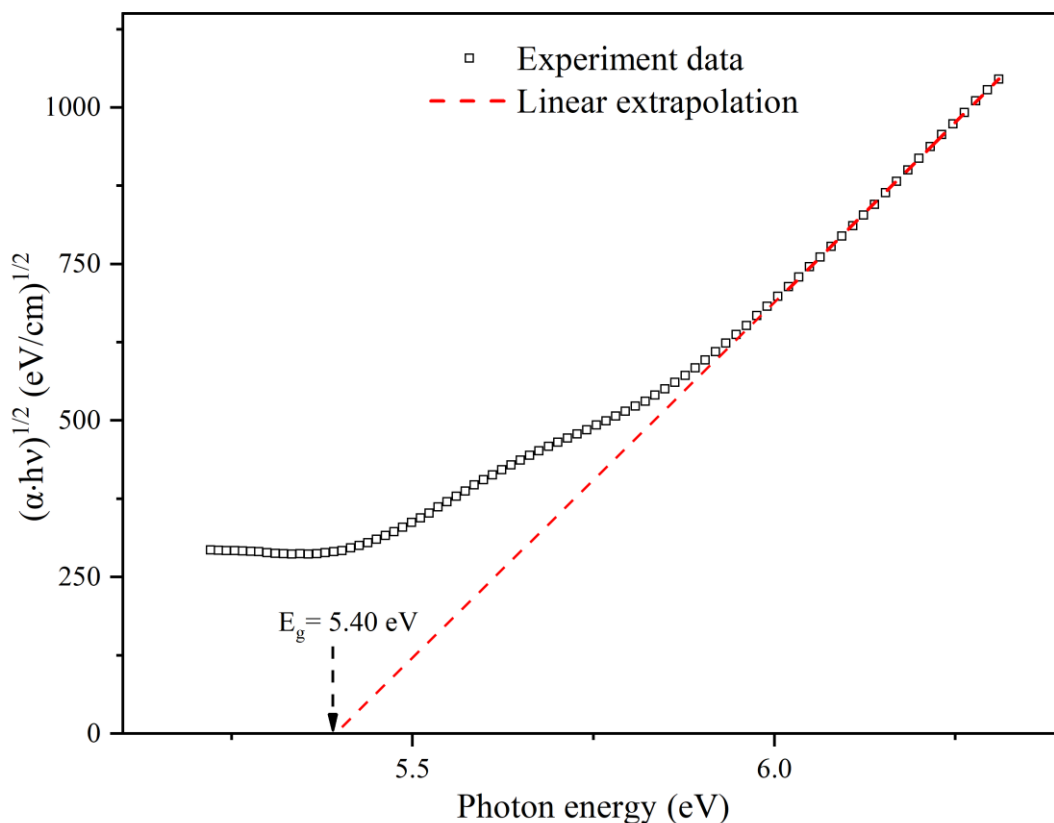


Рисунок 3 – Спектр ОП тонких плёнок HfO_2 в области края собственного поглощения, представленный в координатах Тауца

На рисунке 3 представлен спектр поглощения в области оптического края, построенный в координатах Тауца для линеаризации соотношением (4). Для определения величины E_g линейный участок на данной зависимости был экстраполирован до пересечения с осью абсцисс (красная штриховая линия). Рассчитанное значение E_g приведено в Таблице 1 в сравнении с литературными данными для аморфных и кристаллизовавшихся плёнок HfO_2 разной толщины с моноклинной структурой, синтезированных различными методами. Видно, что метод синтеза и структурно-фазовый состав практически не влияют на ширину энергетической щели в пленках диоксида гафния.

Кроме того, на рисунке 3 вблизи края собственного поглощения присутствует спектральное плечо, которое не является проявлением интерференции в тонкой плёнке. Отмеченная особенность спектра наблюдалась ранее в работах [1, 16], посвященных тонким плёнкам HfO_2 с моноклинной кристаллической структурой. Так, в работе [16] показано, что форма и положение плеча не зависит от толщины исследуемой плёнки, а значит его происхождение связано со структурными особенностями образца. На основе анализа спектров фотолюминесценции [1] был сделан вывод, что рост поглощения в указанной спектральной области обусловлен поведением автолокализованных экситонов в диоксиде гафния с моноклинной структурой. Наличие обсуждаемого плеча в спектрах ОП в настоящей работе может указывать на наличие моноклинной фазы в исследуемых тонких пленках.

Таблица 1 – Значения ширины запрещенной зоны в пленках HfO_2

E_g , эВ	Толщина плёнки, нм	Структура	Метод синтеза	Источник
5.40 ± 0.05	288	—	Ионно-лучевое распыление-осаждение	Данная работа
5.49 ± 0.10	230-250	Аморфная	Осаждение с помощью ионного пучка	[7]
5.50 ± 0.10	180-240	Моноклинная	Магнетронное распыление	[16]
5.50 ± 0.05	20	Аморфная	Магнетронное распыление	[17]
5.53 ± 0.41	10-20	Моноклинная	Магнетронное распыление при высоком давлении	[6]
5.54 ± 0.23	10-20	Аморфная	Магнетронное распыление при высоком давлении	[6]
5.54 ± 0.10	230-250	Моноклинная	Электронно-лучевое осаждение	[7]
5.55 ± 0.03	200-375	Моноклинная	Атомно-слоевое осаждение	[1]

Заклучение

В работе исследованы спектры ОП плёнок диоксида гафния при комнатной температуре в диапазоне длин волн 190–900 нм. С учетом наблюдаемых эффектов интерференции определена толщина исследуемых структур $d = 288 \pm 4$ нм. Во всем спектральном диапазоне рассчитаны дисперсионные зависимости для показателя преломления, показателя затухания среды, действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости. На основе анализа края оптического поглощения при $\lambda < 230$ нм с использованием соотношения Тауца для непрямых межзонных переходов выполнена оценка ширины запрещённой зоны $E_g = 5.40 \pm 0.05$ эВ. Полученные оценки и рассчитанные дисперсионные зависимости согласуются с независимыми данными для аморфного диоксида гафния и пленок с моноклинной структурой, синтезированных различными методами. Показано, что метод синтеза существенно не влияет на ширину энергетической щели в структурах HfO_2 .

Библиографический список

1. Optical characterization of HfO_2 thin films grown by atomic layer deposition / J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 466, Is. 1/2. – P. 41–47.
2. Review – Investigation and Review of the Thermal, Mechanical, Electrical, Optical, and Structural Properties of Atomic Layer Deposited High-k Dielectrics: Beryllium Oxide, Aluminum Oxide, Hafnium Oxide, and Aluminum Nitride / J. T. Gaskins, P. Hopkins, Devin R. Merrill [et al.] // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2017. – Vol. 6, Is. 10. – P. 189–208.
3. Oxygen Vacancy in Hafnia as a Blue Luminescence Center and a Trap of Charge Carriers / V. A. Gritsenko, D. R. Islamov, T. V. Perevalov [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 420, Is. 36. – P. 19980–19986.
4. Memristive effect in a nanotubular layer of anodized titanium dioxide / A. S. Vokhmintsev, I. A. Weinstein; , R. V. Kamalov; & I. B. Dorosheva // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2014. – Vol. 78. – P. 932–935.
5. Conduction mechanisms in memristors based on nanotubular arrays of zirconium oxide / I. A. Petrenyov, A. S. Vokhmintsev, R. V. Kamalov, I. A. Weinstein [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2174. – 020242.
6. Optical properties and structure of HfO_2 thin films grown by high pressure reactive sputtering / F. L. Martínez, M. Toledano-Luque, J. J. Gandía [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2007. – Vol. 40, Is. 17. – P. 5256–5265.
7. The Optical Absorption and Photoluminescence Characteristics of Evaporated and IAD HfO_2 Thin Films / M. Kong, B. Li, Ch. Guo [et al.]. – DOI <https://doi.org/10.3390/coatings9050307> // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9, Is. 5. – P. 307.

8. Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the GW perspective / H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler [et al.] // *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. – 2010. – Vol. 81, Is. 8. – P. 085119-1–085119-9.
9. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon / R. Swanepoel // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1983. – Vol.16, Is. 12. – P. 1214–1222.
10. A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors / D. Y. Smith, M. Inokuti, W. Karstens [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – Vol. 13, Is. 17. – P. 3883–3893.
11. Accurate prediction of band gaps and optical properties of HfO₂ / P. Ondračka, D. Holec, D. Necas, L. Zajickova [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – Vol. 49, № 39.
12. Optical properties of cubic hafnia stabilized with yttria / D. L. Wood, K. Nassau, T. Y. Kometani, D. L. Nash // *Applied Optics*. – 1990. – Vol. 29, Is. 4. – P. 604–607.
13. Tauc. J. *Amorphous and Liquid Semiconductors* / J. Tauc. – Boston : Springer, 1974. – 441 p.
14. Optical absorption edge parameters of zirconium dioxide nanotubular structure / A. V. Kozhevina, A. V. Vokhmintsev, A. S. Kamalov [et al.] // *Journal of Physics Conference Series*. – 2017. – Vol. 917, Is. 6. – P. 062031.
15. Atomic and electronic structure of amorphous and crystalline hafnium oxide: X-ray photoelectron spectroscopy and density functional calculations / T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, S. B. Erenburg [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101, Is. 5. – P. 053704.
16. Hoppe E. E. Near-edge optical absorption behavior of sputter deposited hafnium dioxide / E. E. Hoppe, R. S. Sorbello, C. R. Aitaa] // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101, Is. 12. – P. 123534.
17. Optical properties of thermally annealed hafnium oxide and their correlation with structural change / Jun-Woo Park, Do-Kyu Lee, D. Lima [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104, Is. 3. – P. 033521.