

02

## Оптические свойства нестехиометрического оксида кремния $\text{SiO}_x$ ( $x < 2$ )

© В.Н. Кручинин<sup>1</sup>, Т.В. Перевалов<sup>1,2</sup>, Г.Н. Камаев<sup>1</sup>,  
С.В. Рыхлицкий<sup>1</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,2,3</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> Новосибирский государственный технический университет,  
630073, Новосибирск, Россия

e-mail: kruch@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 08.05.2019 г.

В окончательной редакции 08.05.2019 г.

Принята к публикации 23.07.2019 г.

Исследованы оптические свойства аморфных нестехиометрических пленок оксида кремния  $\text{SiO}_x$  переменного состава ( $x = 0.62-1.92$ ) в спектральном диапазоне 1.12–4.96 eV, полученных плазмостимулированным химическим осаждением из газовой фазы. Методом спектроскопии показано, что в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе при синтезе, образующиеся пленки  $\text{SiO}_x$  по характеру дисперсии показателя преломления могут быть условно отнесены к кремний подобным пленкам, диэлектрикам и пленкам с промежуточным типом проводимости. Предложена модель структуры  $\text{SiO}_x$ , расчет которой из первых принципов (*ab initio*) описывает экспериментальные оптические спектры. Из первых принципов рассчитаны зависимости величины показателя преломления и ширины запрещенной зоны  $\text{SiO}_x$  от параметра стехиометрии „ $x$ “.

**Ключевые слова:** оксид кремния, оптические свойства, эллипсометрия, моделирование *ab initio*.

DOI: 10.21883/0000000000

### Введение

Одной из важнейших задач современной микроэлектроники является создание новых типов памяти, таких как резистивная память, поскольку она позволяет объединить высокое быстродействие и количество циклов перепрограммирования оперативной памяти с энергонезависимостью флэш-памяти. Разработкой резистивной памяти занимаются все ведущие полупроводниковые фирмы, включая такие известные гиганты как IBM и Intel [1–3].

Принцип действия современной резистивной памяти (ReRAM) основан на изменении сопротивления тонкой ( $\sim 10$  nm) диэлектрической пленки после приложения короткого ( $\sim 1$  ns) импульса напряжения в структуре металл-диэлектрик-металл [4,5]. Уменьшение размеров действующих элементов интегральных микросхем требует использование диэлектриков с высокими значениями диэлектрической проницаемости (*high-k* диэлектриков). В настоящее время в качестве активной среды ReRAM изучается широкий круг оксидов металлов:  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [6,7], а также бинарные оксиды и сложные композитные материалы [8,9]. Рассматривают также и использование оксидных и нитридных соединений типа  $\text{MeO}_x$  и  $\text{MeN}_x$ , обогащенных основным элементом Me, таких как  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{GeO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$  [6,10,11], при этом „ $x$ “ меньше величи-

ны, характерной для стехиометрического оксида. Среди подобных соединений  $\text{SiO}_x$  занимает особое место; он успешно используется в производстве микросхем более 50 лет благодаря своим превосходным электрофизическим свойствам, низкой стоимости, высокой химической стабильности, совместимости с основными материалами интегральных схем, а также высокой технологичности процессов его синтеза при химическом осаждении из газовой фазы (CVD) в производстве пластин больших размеров [10].

В отличие от диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ , структура субоксида  $\text{SiO}_x$  описана не столь подробно, его электрофизические свойства зависят от количественного состава (величины „ $x$ “), который определяется условиями синтеза и последующей обработки [11]. Электронную структуру  $\text{SiO}_x$  следует считать недостаточно изученной; данные, описанные различными авторами, противоречивы, и требуются новые исследования в этом направлении [6,12]. Структурные особенности материала определяют его оптические свойства, поэтому изучение последних важно для понимания формирования рабочего слоя структур ReRAM с заданными электрофизическими свойствами в элементах микросхем памяти.

Целью данной работы является исследование оптических свойств пленок  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) с различным содержанием кислорода, полученных плазмостимулированным химическим осаждением из газовой фазы.

## Материалы и методы

Пленки нестехиометрического оксида кремния ( $\text{SiO}_{x < 2}$ ) толщиной  $\sim 100$  nm получены методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы  $\text{SiH}_4\text{-O}_2$  при контролируемом потоке газов на установке плазмохимического осаждения, имеющей широкоапертурный источник с индуктивным высокочастотным (ВЧ) возбуждением (13.56 MHz). Мощность ВЧ излучения и температура подложки в процессе осаждения поддерживались на уровне соответственно 50 W и 200°C. Остаточное давление в рабочей камере не превышало  $\sim 10^{-4}$  Pa. В процессе роста в камеру подавался постоянный поток газовой смеси  $\text{SiH}_4$  (10%) + Ar  $\sim 10$  ml/min. Кислород подавался отдельно, его расход варьировался в диапазоне от 2 до 8 ml/min., что позволило получить без градиентов по толщине и показателю преломления (по данным эллипсометрии) пленки  $\text{SiO}_x$  7 различных составов. Пленки осаждались на очищенные от естественного оксида пластины Si(100) *p*-типа проводимости. Для стабилизации структуры слоев  $\text{SiO}_x$  сразу после осаждения образцы дополнительно подвергались отжигу при 400°C в потоке Ar в течение 30 минут.

Для эллипсометрического анализа систем использовались данные, полученные с помощью спектрального эллипсометра „ЭЛЛИПС-1891-САГ“ (ИФП СО РАН) [13]. Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$  проводились в диапазоне энергий фотонов  $E = 1.13\text{--}4.50$  eV со спектральным разрешением прибора  $\sim 0.01$  eV, время записи одного спектра не превышало 20 s, угол падения луча света на образец составлял 70°. Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам.

Записанные спектры  $\Psi(E)$ ,  $\Delta(E)$  использовались далее для решения обратной задачи эллипсометрии с получением информации об оптических характеристиках отражающей системы путем подгонки расчетных спектральных зависимостей эллипсометрических углов к экспериментальным в соответствии с основным уравнением эллипсометрии:

$$\text{tg } \Psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (1)$$

где  $R_p$ ,  $R_s$  — комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, зависящие от оптических постоянных и толщин слоев.

Для расчета зависимостей  $\Psi(E)$ ,  $\Delta(E)$  согласно уравнению (1) использовалась оптическая модель однослойной отражающей системы. Расчет  $n$ ,  $k$  пленок проводился в каждой точке спектральных зависимостей  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$  независимо. Выбор оптической модели обусловлен тем, что, как показали эллипсометрические измерения, исследуемые пленки изотропны и в них отсутствуют градиенты толщины и оптических параметров ( $n$ ,  $k$ ) по осям ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Толщина пленок определялась предварительно

на основе многоугловых измерений ( $\varphi_0 = 50, 60, 70^\circ$ ) в условиях прозрачности ( $E = 1.96$  eV). Подгонка спектральных зависимостей поляризационных углов во всем спектральном диапазоне для каждой точки спектра независимо осуществлялась при помощи минимизации функции ошибки:

$$\sigma = \left| \frac{\Psi_{\text{exp}} - \Psi_{\text{calc}}}{\delta\Psi_{\text{exp}}} \right| + \left| \frac{\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{calc}}}{\delta\Delta_{\text{exp}}} \right|, \quad (2)$$

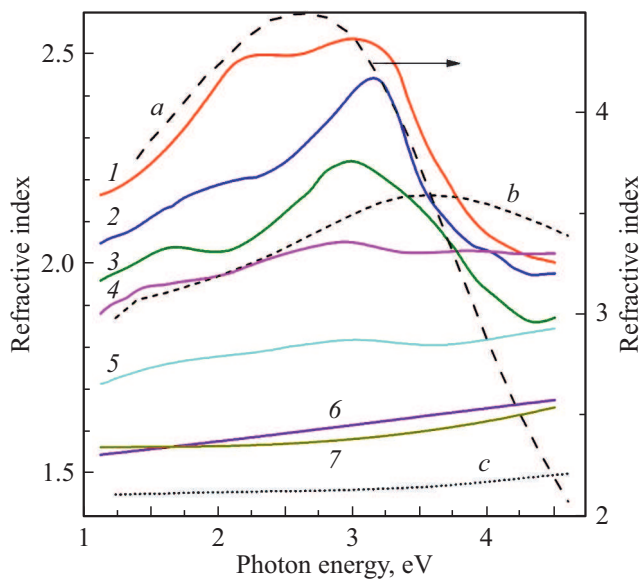
где  $\Psi_{\text{exp}}$ ,  $\Delta_{\text{exp}}$  и  $\Psi_{\text{calc}}$ ,  $\Delta_{\text{calc}}$  — экспериментальные и расчетные значения эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  соответственно,  $\delta\Psi_{\text{exp}}$ ,  $\delta\Delta_{\text{exp}}$  — величины погрешностей измерений [14].

*Ab initio* моделирование атомной и электронной структуры  $\text{SiO}_{x < 2}$  осуществлялось в программном пакете Quantum ESPRESSO в рамках теории функционала плотности (ТФП) для модели периодических суперячеек [15]. В расчетах использовался гибридный обменно-корреляционный функционал параметризации *B3LYP*, обеспечивающий корректное значение ширины запрещенной зоны *high-k* диэлектриков [16,17]. Волновые функции валентных электронов ( $\text{Si } 3s^2 3p^2$  и  $\text{O } 2s^2 2p^4$ ) раскладывались по базису из плоских волн с энергией отсечки 950 eV, остов учитывался через сохраняющие норму псевдопотенциалы. Энергия отсечки выбиралась таким образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже 0.006 eV/атом. Структура  $\text{SiO}_x$  моделировалась удалением атомов кислорода из 18-атомной суперячейки  $\text{SiO}_2$ , полученной  $2 \times 1 \times 1$  трансляцией примитивной ячейки  $\alpha\text{-SiO}_2$  (пространственная группа  $P3_221$ ), с последующим расчетом релаксации геометрии и положения атомов. Таким образом, было получено 13 структур  $\text{SiO}_x$ , включая Si и  $\text{SiO}_2$ . Атомы кислорода для удаления из суперячейки выбирались произвольно таким образом, чтобы обеспечить одновременно минимум энергии формирования дефекта и равномерное изменение объема ячейки. Оптические спектры  $\text{SiO}_x$  рассчитаны методом линейного отклика в приближении случайных связей (random phase approximation, RPA) [15].

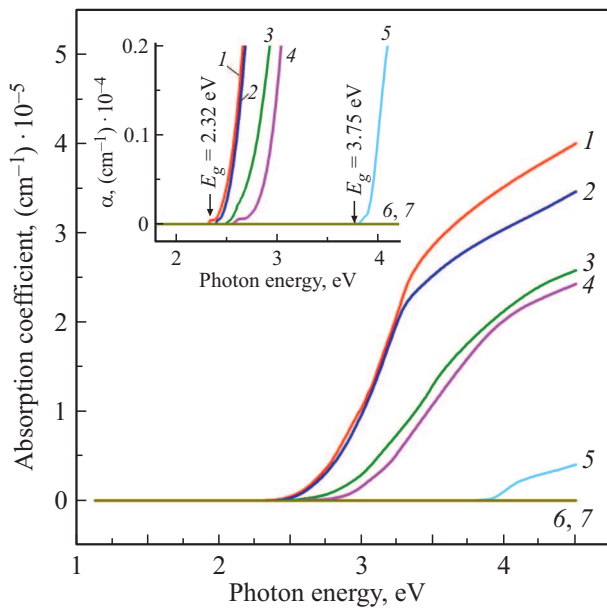
## Результаты и обсуждение

Условия синтеза, значения толщины, состав и оптические характеристики (зависимости показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  от энергии фотона  $E$ ) пленок  $\text{SiO}_x$  для 7 образцов, полученные с помощью спектральной эллипсометрии в диапазоне энергий 1.13–4.50 eV, приведены в таблице и на рис. 1 и 2.

С ростом содержания кислорода в реакционной смеси значения дисперсии  $n(E)$  уменьшаются, а по характеру зависимостей  $n(E)$ ,  $\alpha(E)$  все образцы могут быть условно разделены на три группы: „Si-подобные“ образцы — 1, 2 (формы кривых близки к таковым для аморфного



**Рис. 1.** Зависимости  $n(E)$  для пленок SiO<sub>x</sub>. Черные штриховые и пунктирные кривые — справочные данные для аморфного Si (a), SiO (b), SiO<sub>2</sub> (c) [18]. Здесь и на других рисунках номера линий соответствуют нумерации образцов в Таблице.



**Рис. 2.** Зависимости  $\alpha(E)$  для пленок SiO<sub>x</sub>. На врезке — определение края поглощения.

кремния), „SiO-подобные“ образцы — 3, 4 и 5 и „SiO<sub>2</sub>-подобные“ образцы — 6, 7. Рассмотренные в работе образцы (за исключением образцов 6 и 7) поглощают свет в исследуемой области спектра 1.13–4.5 eV (см. рис. 2). Оценочные величины ширины запрещенной зоны  $E_g$ , полученные на основе зависимостей  $\alpha(E)$ , показаны в Таблице. Для удобства восприятия на рис. 1 также приведены справочные данные типичных зависимостей

Условия синтеза, физические и оптические свойства пленок SiO<sub>x</sub>.

№ обр.	Соотношение потоков O <sub>2</sub> /(SiH <sub>4</sub> +Ar)	d, nm	„x“ в SiO <sub>x</sub> по данным ТФП (см. текст)	n (1.96 eV)	E <sub>g</sub> , eV
1	2/10	156	0.62	2.409	1.32
2	3/10	180	0.88	2.182	2.39
3	4/10	140	1.07	2.028	2.48
4	5/10	227	1.14	1.967	2.55
5	6/10	153	1.49	1.777	3.80
6	7/10	215	1.89	1.575	—
7	8/10	301	1.92	1.565	—

$n(E)$  для аморфного кремния (a-Si), монооксида SiO и диоксида SiO<sub>2</sub> кремния [18].

Значения показателя преломления  $n$ , для удобства сравнения представленные в Таблице при  $E = 1.96$  eV, с ростом  $x$  уменьшаются, а величины ширины запрещенной зоны  $E_g$  растут. Форма кривых  $n(E)$ ,  $\alpha(E)$  для образцов 1–7 и сопоставление их с аналогичными зависимостями для a-Si, SiO и SiO<sub>2</sub> (справочные данные) позволяют сделать вывод о том, что оптические свойства пленок SiO<sub>x</sub> не могут быть представлены смесью отдельных фаз аморфных материалов: Si и SiO<sub>2</sub> с описанием  $n(E)$ ,  $\alpha(E)$  в рамках дисперсионной модели Бруггемана [19]. Литературные данные [6,9,11] указывают на тот факт, что слои SiO<sub>x</sub> имеют сложную структуру и электронное строение. Для описания структуры MeO<sub>x</sub> часто используют формализм моделей случайной связи (random bonding, RB) и случайной смеси (random mixture, RM) [6].

В данной работе мы попытались воспроизвести электронную структуру и оптические свойства SiO<sub>x</sub> с помощью первопринципного моделирования простой модельной структуры SiO<sub>x</sub>, представляющей собой некий промежуточный вариант между RM и RB моделями. Расчетное значение  $E_g = 8.0$  eV для SiO<sub>2</sub> согласуется с известными из литературы данными [20,21], тогда как для чистого кремния расчет переоценивает  $E_g$ , что можно объяснить использованием в расчетах точной структуры a-SiO<sub>2</sub> и модельной для Si.

Корректность используемой расчетной методики для SiO<sub>x</sub> подтверждается удовлетворительным согласием рассчитанных из первых принципов и экспериментальных спектров дисперсии показателя преломления (рис. 3). Основные особенности поведения соответствующих расчетных спектров для SiO<sub>x</sub> согласуются с экспериментальными спектрами. Расхождение расчета и эксперимента наблюдается только для энергии кванта более 3.5 eV. Происхождение пиков в этом диапазоне энергий может быть объяснено межзонными переходами. Из анализа электронной структуры SiO<sub>x</sub> можно заключить, что пик с максимумом 3 eV может быть связан с переходами из состояний Si 3p валентной зоны на Si 3s состояния зоны проводимости.

Расчетные значения показателя преломления при энергии кванта 1.96 eV для 13 рассчитываемых в настоящей работе структур хорошо согласуются с доступными в научной литературе данными [22–24], что также подтверждает корректность используемой расчетной методики (рис. 4). Наблюдается монотонный рост значения показателя преломления  $\text{SiO}_x$  от величины  $x$ . По установленной зависимости  $n(x)$  и по известным значениям показателя преломления для исследуемых в настоящей

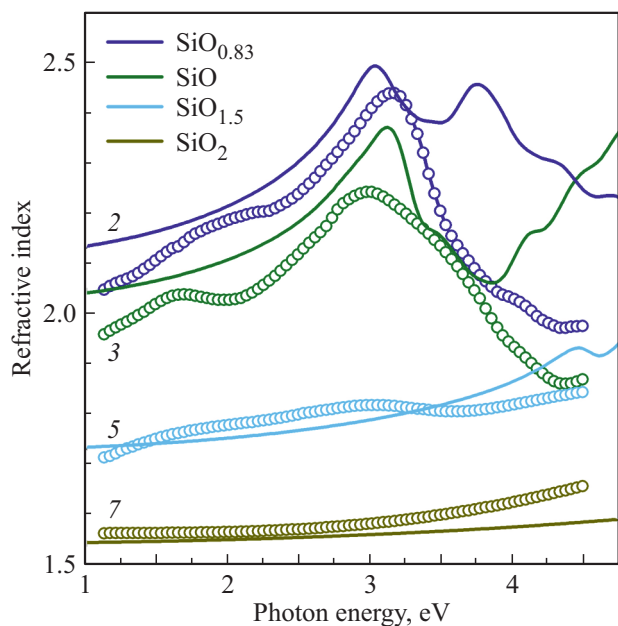


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) зависимости  $n(E)$  для  $\text{SiO}_x$  различного состава.

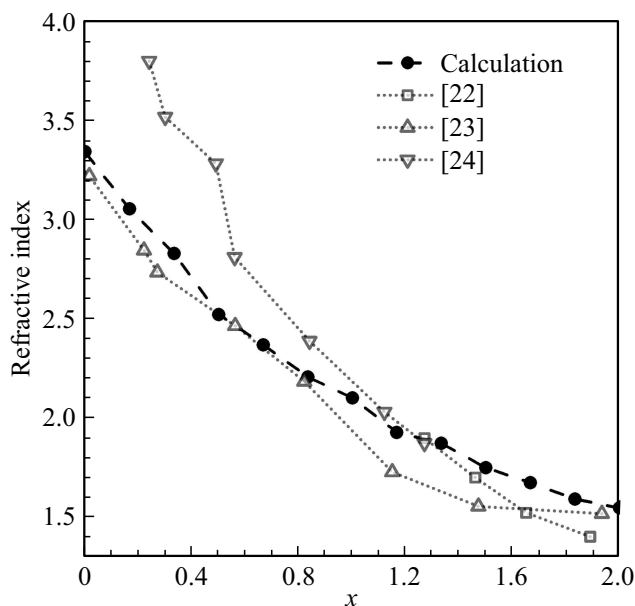


Рис. 4. Рассчитанные из первых принципов (черные символы) и экспериментальные, взятые из литературы [22–24] (светлые символы) зависимости показателя преломления (при энергии кванта 1.96 eV) от параметра  $x$  для  $\text{SiO}_x$ .

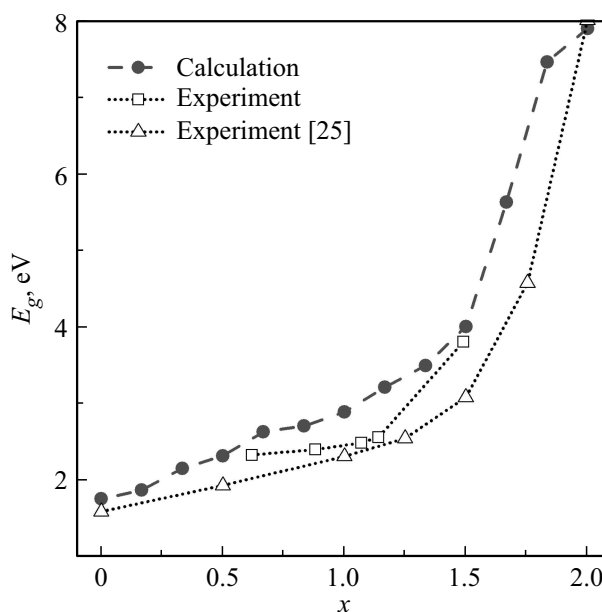


Рис. 5. Рассчитанные из первых принципов (черные символы) и экспериментальные (светлые символы, данные этой работы — квадраты и работы [25] — треугольники) зависимости  $E_g$  от параметра  $x$  для  $\text{SiO}_x$  различного состава.

работе пленок  $\text{SiO}_x$  были определены значения  $x$  (см. Таблицу).

Определенные экспериментально в данной работе и взятые из литературы [25], а также рассчитанные из первых принципов зависимости величины запрещенной зоны  $E_g$   $\text{SiO}_x$  от величины параметра  $x$  представлены на рис. 5. Расчетные данные хорошо ложатся на эксперимент, однако систематически переоценивают экспериментальные значения из литературы, при этом форма кривой  $E_g(x)$  для расчета и эксперимента практически совпадает. Таким образом, используемая в настоящей работе простая теоретическая модель является корректной.

## Заключение

Таким образом, с помощью плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы синтезированы тонкие пленки аморфного нестехиометрического оксида кремния  $\text{SiO}_x$  переменного состава ( $x = 0.62–1.92$ ). Спектроэллипсометрические исследования оптических свойств слоев в спектральном диапазоне 1.12–4.96 eV показали, что по характеру дисперсии показателя преломления и коэффициента поглощения пленки могут быть условно отнесены к кремний подобным, диэлектрикам и пленкам с промежуточным типом проводимости.

Установлено, что структура изучаемых пленок не может быть описана моделями случайной смеси и случайных фаз. Предложен способ создания простой модели строения  $\text{SiO}_x$  для расчетов из первых принципов,

путем последовательного удаления атомов кислорода из суперячейки  $\alpha\text{-SiO}_2$  с последующей структурной релаксацией. Установлена корректность данного подхода путем сопоставления расчетных и экспериментальных оптических спектров.

Расчеты из первых принципов позволили рассчитать зависимости величин показателя преломления и ширины запрещенной зоны  $\text{SiO}_x$  от параметра стехиометрии  $x$ .

### Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госзадания № 0306-2019-0005. Моделирование осуществлялось на вычислительном кластере ИВЦ НГУ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Chua L. // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. N 38. P. 383001. doi 10.1088/0957-4484/24/38/383001
- [2] Sahoo S., Prabakaran S.R.S. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 17. N 1. P. 72
- [3] James A.P., Fedorova I., Ibrayev T., Kudithipudi D. // *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* 2017. V. 11. N 3. P. 640. doi 10.1109/TBCAS.2016.2641983
- [4] Гриценко В.А. и др. Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах. / Под ред. А.Л. Асеева, В.А. Гриценко. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 158 с.
- [5] Jeong D.S., Thomas R., Katiyar R.S., Scott J.F., Kohlstedt H., Petraru A., Hwang C.S. // *Rep. Prog. Phys.* 2012. V. 75. N 7. P. 076502. doi 10.1088/0034-4885/75/7/076502
- [6] Гриценко В.А., Перевалов Т.В. Физика диэлектрических пленок: Атомная и электронная структура. / Отв. ред. В.А. Гриценко. Новосибирск: Автограф, 2015. 234 с.
- [7] Clark R.D. // *Materials*. 2014. V. 7. N 4. P. 2913. doi 10.3390/ma7042913
- [8] Wang B., Huang W., Chi L., Al-Hashimi M., Marks T.J., Facchetti A. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. N 11. P. 5690. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00045
- [9] Uppuluri R., Sen Gupta A., Rosas A.S., Mallouk T.E. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. N 7. P. 2401. doi 10.1039/c7cs00290d
- [10] Mehonic A., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q., Kenyon A.J. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. N 43. P. e1801187. doi 10.1002/adma.201801187
- [11] Bell F.G., Ley L. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 14. P. 8383.
- [12] Ma H.P., Yang J.H., Yang J.G., Zhu L.Y., Huang W., Yuan G.J., Feng J.J., Jen T.C., Lu H.L. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. N 1. P. 55. doi 10.3390/nano9010055
- [13] Рыхлицкий С.В., Снесивцев Е.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю. // *Приборы и техника эксперимента*. 2012. № 2. С. 161.
- [14] Tompkins H.G., Irene E.A. *Handbook of Ellipsometry*. Norwich: William Andrew Publishing, 2005. 735 p.
- [15] 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., Otero-de-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
- [16] Kruchinin V.N., Perevalov T.V., Atuchin V.V., Gritsenko V.A., Komonov A.I., Korolkov I.V., Pokrovsky L.D., Shih C.W., Chin A. // *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46. N 10. P. 6089. doi 10.1007/s11664-017-5552-3
- [17] Kruchinin V.N., Volodin V.A., Perevalov T.V., Gerasimova A.K., Aliev V.S., Gritsenko V.A. // *Opt. Spectr.* 2018. V. 124. P. 808. doi 10.1134/S0030400X18060140
- [18] Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. San Diego: Academic Press, 1985, Pt 1, 835 p.
- [19] Goncharenko A.V. Generalizations of the Bruggeman equation and a concept of shape-distributed particle composites // *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft. Matter. Phys.* 2003. V. 68. Pt 4. P. 041108. doi 10.1103/PhysRevE.68.041108
- [20] Nasyrov K.A., Shaimeev S.S., Gritsenko V.A., Han J.H. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. N 12. P. 123709. doi 10.1063/1.3151711
- [21] Islamov D.R., Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Orlov O.M., Krasnikov G.Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. N 5. P. 052901. doi 10.1063/1.4960156
- [22] Durrani S.M.A., Al-Kuhaili M.F., Khawaja E.E. // *J. Phys.-Condens. Mat.* 2003. V. 15. P. 8123–8135.
- [23] Tomozeiu N. // *Optoelectronics — Materials and Techniques / ed. by P. Predeep*. InTech, 2011, 484 p. <http://www.intechopen.com/books/optoelectronics-materials-and-techniques/silicon-oxide-siox-0-x-2-a-challenging-material-for-optoelectronics>
- [24] Mao K.N., Shen W.D., Yang C.Y., Fang X., Yuan W.J., Zhang Y.G., Liu X. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 19289. doi 10.1038/srep19289
- [25] Harrison W.A. // *Physical Review B*. 1985. V. 31. P. 2121.