

## Определение электродинамических параметров тонких пленок в составе гетероструктур методами терагерцевой и инфракрасной спектроскопии\*

Г.А. Командин, А.С. Вишнеvский, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, К.В. Руденко, А.В. Мяконьких,  
И.Е. Спектор

В работе представлены разработанные методы исследования функции диэлектрического отклика тонких пленок в составе гетероструктур. Особое внимание уделено методике работы с влагонасыщенными пористыми пленками. Проведена параметризация колебательных полос поглощения и определены их вклады в суммарную диэлектрическую проницаемость. Проанализирована полоса поглощения в терагерцевом диапазоне органосиликатных стекол и выявлено влияние влагонасыщенности и бозонного пика на увеличение низкочастотной диэлектрической проницаемости не менее чем 10%. Разработанные методы использованы для восстановления оптических характеристик прозрачной пленки проводящего оксида никелата лантана в терагерцевом диапазоне.

**Ключевые слова:** диэлектрические и проводящие тонкие пленки, функция отклика, терагерцевая и инфракрасная спектроскопия, пористые материалы.

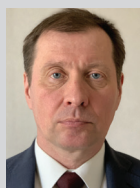
\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27010).

### Введение

Ключевым фундаментальным вопросом дальнейшего улучшения характеристик интегральных схем является исследование механизмов, формирующих потери и искажения сигналов в широком частотном диапазоне. На решение этих проблем были направлены значительные усилия, результатом которых стали новые решения по снижению активных и реактивных, преимущественно емкостных потерь как непосредственно в межсоединениях,

так и диэлектрических изолирующих слоях [1]. Помимо вопросов, связанных с передачей сигналов внутри интегральной схемы, перспективной является задача создания оптоэлектронных интегральных устройств, работающих в широком частотном диапазоне, включая инфракрасную область спектра, а также и терагерцевую область частот.

Для решения задач изучения широкополосной функции отклика перспективных материалов для микроэлектроники широко применяются методы диэлектрической и оптической спектроскопии. Методы оптической спектроскопии активно применяются для характеристики электродинамических параметров тонкопленочных образцов. К таким методам относятся прежде все-



**КОМАНДИН**  
Геннадий Анатольевич  
Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН



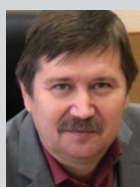
**ВИШНЕВСКИЙ**  
Алексей Сергеевич  
МИРЭА – Российский  
технологический университет



**СЕРЕГИН**  
Дмитрий Сергеевич  
МИРЭА – Российский  
технологический университет



**ВОРОТИЛОВ**  
Константин Анатольевич  
МИРЭА – Российский  
технологический университет



**РУДЕНКО**  
Константин Васильевич  
Физико-технологический  
институт им. К.А. Валиева РАН



**МЯКОНЬКИХ**  
Андрей Валерьевич  
Физико-технологический  
институт им. К.А. Валиева РАН



**СПЕКТОР**  
Игорь Евсеевич  
Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН

го эллипсометрия, комбинационное рассеяние света, инфракрасная спектроскопия. Использование совокупности этих методов позволяет успешно определить структурные и морфологические параметры тонкопленочных образцов. Результатом этих измерений являются данные о пористости диэлектрических пленок, их оптические параметры – коэффициенты преломления и поглощения, а также, что наиболее важно в перспективных исследованиях, характерные полосы поглощения кристаллической решетки, молекул, радикалов и примесных компонентов [2]. Необходимо отметить, что частотная область оптических методов превышает рабочие частоты современных интегральных схем, составляющих несколько гигагерц. В силу этого необходима калибровка результатов, полученных методами оптической спектроскопии с привлечением данных низкочастотных измерений импеданса. Таким образом, симбиоз методов широкополосной диэлектрической спектроскопии и оптической спектроскопии позволяет охватить рекордно широкий частотный диапазон, составляющий 15 порядков. С учетом чувствительности диэлектрических и оптических методов динамический диапазон регистрируемых механизмов электродипольного поглощения может составлять до  $10^8$ .

Необходимо отметить большой потенциал методов оптической спектроскопии для исследования функции отклика тонких пленок, особенно методов ТГц- и ИК-спектроскопии. В рутинных измерениях ИК-спектроскопия используется для определения характерных частот колебательных полос и последующей их связи с молекулярными колебаниями и фононными модами [2]. Относительные изменения полос поглощения используются для оценки концентрации компонент. Однако по анализу ИК- и ТГц-спектров можно определять и электродинамические характеристики пленок в виде спектров диэлектрической проницаемости и проводимости и рассчитывать величины вкладов в диэлектрическую проницаемость каждой полосы поглощения. Это позволяет напрямую связать результаты спектроскопических исследований оптическими методами с данными импедансометрических измерений в виде единой функции комплексной диэлектрической проницаемости.

Цель нашей работы заключается в разработке новой оснастки и компонент для адаптации методов оптической спектроскопии к исследованию тонких пленок в составе гетероструктур. Особое внимание уделено изучению пористых диэлектрических пленок с учетом их влагонасыщенности.

#### Экспериментальные методы и анализ данных

##### *Субмиллиметровая ЛОВ-спектроскопия*

В низкочастотной области использован метод когерентной квазимонохроматической спектроскопии

[3]. Схема установки для измерения спектров пропускания показана на *рис. 1*. Основной отличительной особенностью данного экспериментального подхода является использование в качестве источника излучения лампы обратной волны (ЛОВ). ЛОВ генерирует монохроматическое излучение, частота которого определена катодным напряжением. Частота генерации ЛОВ может изменяться при варьировании катодного напряжения в пределах  $\pm 30\%$  от центральной частоты. Это позволяет исключить из оптической схемы диспергирующий элемент, необходимый для получения спектра при использовании широкополосных источников излучения.

С появлением доступных импульсных спектрометров ТГц-диапазона основными преимуществами ЛОВ-спектрометра по-прежнему остаются возможность работы в монохроматическом режиме и в области частот вплоть до 40 ГГц, что недоступно Фурье-ИК- и импульсным терагерцевым спектрометрам.

##### *Терагерцевая импульсная спектроскопия*

Появление доступных широкополосных генераторов и приемников на основе фотопроводящих антенн существенно расширило возможности измерения спектров в частотной области между субмиллиметровыми волнами и дальним ИК-диапазоном. Однако основной проблемой получения надежных данных в ТГц-области является релаксационный и резонансные вклады атмосферной воды. Колебания относительной влажности атмосферы приводят к значительному снижению точности данных, что при исследовании тонкопленочных структур приводит к неприемлемым ошибкам. Мы разработали и создали спектрометр ТГц-диапазона с герметичной откачной камерой (*рис. 2*) и возможностью установки поляризаторов ТГц-излучения [4]. Конструкция спектрометра обеспечивает установку в тракте ТГц-излучения герметичных термостатированных камер для ра-

боты в диапазоне температур от 10 до 650 К. В объеме термостата можно поддерживать атмосферу с контролируемой температурой и влажностью. Для контроля этих параметров используется зонд, размещаемый в коннекторе фланца специальной вставки (рис. 3) с термогигрометром Testo 635-2.

Использование камеры с контролируемой влажностью позволяет изучать влияние влагонасыщения пористых образцов, включая тонкопленочные.

Для изучения оптической анизотропии образцов был разработан и создан узел вращения образца (рис. 4) [5], размещаемый в герметичной камере. Этот узел совмещен с криостатом, что позволяет проводить измерения как в контролируемой атмосфере, так и в отдельном эксперименте, в температурном диапазоне от 15 до 300 К.

### Инфракрасная Фурье-спектроскопия

Наиболее широкополосным прибором, использованным в нашей работе, является ИК-спектрометр Bruker IFS-113v. Данный прибор обеспечил регистрацию спектров отражения и пропускания в диапазоне волновых чисел от 40 до 5 000  $\text{см}^{-1}$ . Этот спектрометр является серийным прибором, для которого изготовлены согласующие фланцы, обеспечивающие установку в оптический тракт разработанной оснастки для измерения тонкопленочных образцов в контролируемой атмосфере.

### Анализ экспериментальных данных

Основными экспериментальными данными являются спектры отражения, пропускания и фазового сдвига волны в образце. Динамический диапазон прибора и его чувствительность определили тип экспериментальных данных в каждом конкретном спектральном диапазоне. Спектры пропускания более чувствительны к слабым линиям поглощения, типичным для пленок. Однако, в зависимости от типа подложки – кремний, платинированный кремний или сапфир, – именно спектральный отклик подложки опре-

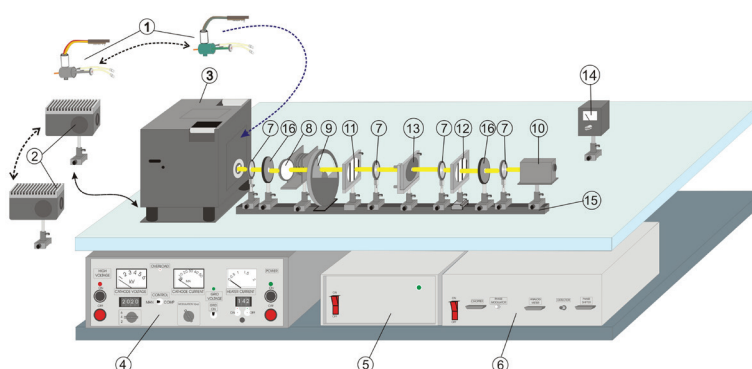


Рис. 1. Схема ЛОВ-спектрометра для измерения спектров пропускания. Элементы схемы: 1 – набор непакетированных ЛОВ, требующих внешнего магнита; 2 – набор низкочастотных пакетированных ЛОВ со встроенным магнитом; 3 – магнитная фокусирующая система; 4 – высоковольтный высокостабильный блок питания ЛОВ; 5 – цифроаналоговый преобразователь; 6 – система управления спектрометром и сбора данных с выходом на компьютер; 7 – линзы; 8 – дискретный тонкопленочный аттенюатор; 9 – амплитудный модулятор синхронного детектора; 10 – оптико-акустический приемник; 11 – поляризатор излучения; 12 – анализатор; 13 – держатель образца; 14 – контрольный аналоговый индикатор сигнала.

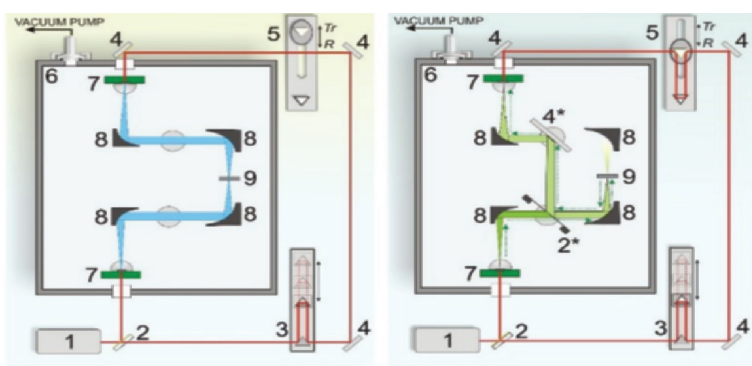


Рис. 2. Схема импульсного ТГц-спектрометра для измерения спектров пропускания (слева) и отражения (справа): 1 – фемтосекундный волоконный лазер; 2 – делитель на длину волны 780 нм; 3 – линия задержки; 4 – зеркало; 5 – компенсирующая задержка; 6 – вакуумная камера; 7 – фотопроводящая антенна; 8 – внеосевое параболическое зеркало; 9 – образец; 2\* – тонкопленочный делитель ТГц-излучения; 4\* – широкоапертурное плоское зеркало. Элементы 2\*, 4\* и 5 устанавливаются в оптический тракт при измерении спектров отражения.

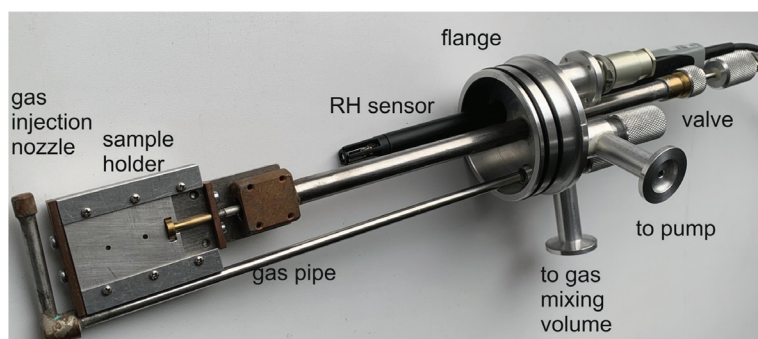


Рис. 3. Вставка для герметичной камеры ТГц-спектрометра для измерения образцов при контролируемой влажности. Зонд для измерения влажности и температуры газа устанавливается во фланец датчика влажности (RH sensor).

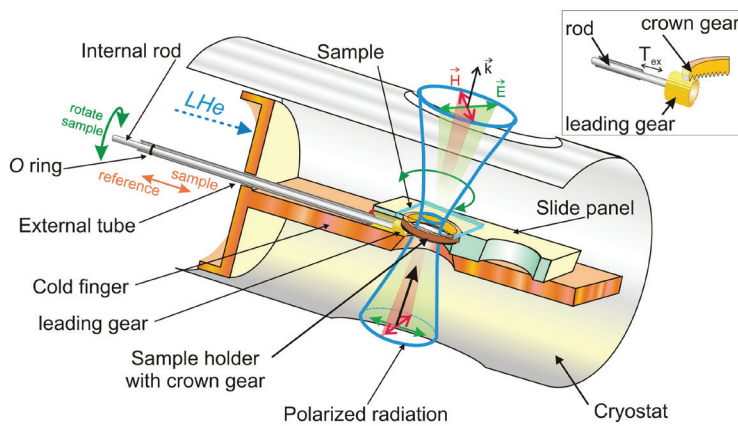


Рис. 4. Узел вращения образца в криостате.

деляет тип исходных данных – отражение либо пропускание.

Особенностью спектров пропускания в ТГц- и дальней ИК-областями частот является интерференция в плоскопараллельном образце в силу высокой добротности резонатора, сформированного образцом, и большой длиной когерентности ТГц-излучения.

Для многослойной среды коэффициенты отражения  $R_{1234}$  и пропускания  $Tr_{1234}$  определены коэффициентами преломления и экстинкции каждого слоя (2 и 3), включая внешнюю среду (1 и 4):

$$R_{1234} = \frac{R_{12} + R_{23}e^{2i\varphi_2} + R_{34}e^{2i(\varphi_2+\varphi_3)} + R_{12}R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3}}{1 + R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3} + R_{12}R_{23}e^{2i\varphi_2} + R_{12}R_{34}e^{2i(\varphi_2+\varphi_3)}}$$

$$T_{1234} = \frac{T_{12}T_{23}T_{34}e^{i(\varphi_2+\varphi_3)} + R_{12}R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3}}{1 + R_{23}R_{34}e^{2i\varphi_3} + R_{12}R_{23}e^{2i\varphi_2} + R_{12}R_{34}e^{2i(\varphi_2+\varphi_3)}}$$

и фазового сдвига при отражении на границах раздела слоев  $p$  и  $q$ :

$$\varphi_{pq}^r = \arctg\left(\frac{2(k_p n_q - k_q n_p)}{n_p^2 + k_p^2 - n_q^2 - k_q^2}\right)$$

и, соответственно, при пропускании:

$$\varphi_{pq}^t = \arctg\left(\frac{k_p n_q - k_q n_p}{n_p^2 + k_p^2 + n_p n_q + k_p k_q}\right).$$

Дисперсия в области полос поглощения описана в рамках модели гармонического осциллятора с собственной частотой  $\nu_j$ , константой затухания  $\gamma_j$  и вкладом в диэлектрическую проницаемость  $\Delta\varepsilon_j$ :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}.$$

Сила осциллятора  $f = \Delta\varepsilon_j \cdot \omega_j^2 = 4\pi e_j^2 / Vm_j$  пропорциональна эффективному заряду колебания.

Ассиметричные контуры поглощения проанализированы с применением модели взаимодействующих осцилляторов [6]:

$$\varepsilon(v) = \frac{f_1(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2) + f_2(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1) - 2\sqrt{f_1 f_2}(\alpha + i\omega\delta)}{(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1)(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2) - (\alpha + i\omega\delta)^2},$$

где комплексная константа связи  $\alpha + i\omega\delta$  характеризует смещение частот при взаимодействии осциллято-

ров и искажение формы их контуров по отношению к лоренцевскому типу. Соотношение между циклической частотой и принятым в спектроскопии волновым числом задано известным соотношением  $\nu = \omega / 2\pi c$ ,  $c$  – скорость света в свободном пространстве.

Несмотря на простоту классических моделей дисперсии, они позволяют с достаточной точностью смоделировать функцию диэлектрического отклика каждого слоя многослойного образца.

### Приготовление и характеристика образцов

В работе изучены электродинамические характеристики как диэлектрических слоев органосиликатных стекол, так и проводящих перовскитных пленок никелата лантана  $\text{LaNiO}_3$ . Все образцы получены методом *spin on* с использованием установки WS-650-8NPP (Laurell) с применением прекурсоров на основе тетраэтоксилана (TEOS), метилтриэтоксилана (МТЕОС). Для получения пленок с высокой пористостью в прекурсор добавлялся пороген Brij® L4 [7]. Для синтеза пленок  $\text{LaNiO}_3$  использованы прекурсоры приготовленные из смеси ацетата лантана и ацетата тетрагидрата никеля.

После осаждения пленки подвергались сушке при температуре  $\sim 200$  °С и кристаллизации при температуре  $\sim 400$ – $650$  °С.

Объемное отношение фазы органосиликатного стекла и пор определены с использованием рентгеновской рефлектометрии и эллипсометрической порометрии при атмосферном давлении. Оба метода показали сходные величины пористости с учетом точности данных методик. При 10 вес.% порогена полная объемная пористость образцов составила  $\sim 23\%$  при 18% открытых пор. При содержании в прекурсоре 42% порогена полная пористость 43% при 40% открытых пор.

Для высокочастотной привязки ТГц-ИК-данных измерены показатели преломления  $n$  изготовленных пленок эллипсометрическим методом с использованием эллипсометра Sen-

tech SE-850. В случае пористых пленок они рассматриваются как эффективные величины с допущением, что показатель преломления для пор  $n=1$ . Низкочастотные величины диэлектрической проницаемости пленок измерены на частоте 100 кГц. Для этого использован измеритель LCR Agilent 4284A, оснащенный ртутным зондом MCD 802-150 с диаметром контакта 790 мкм.

### Результаты и обсуждение

#### Пленки органосиликатных стекол

Для получения широкополосного спектра тонких пленок органосиликатных стекол измерения проведены с использованием подложек из платинированного кремния и *c*-среза сапфира. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Сравнение рис. 5 и 6 показывает преимущества и ограничения использования подложек различных типов для изучения свойств пленок органосиликатных стекол в ТГц-ИК-диапазонах [8, 9]. Наиболее достоверные и качественные данные по колебательным полосам поглощения в пленке можно получить в структуре с алюминиевым подслоем [10]. Алюминий демонстрирует полностью бездисперсионное поведение коэффициента отражения во всей исследованной области частот. Таким образом, спектр пленки органосиликатного стекла передается без искажений. Однако алюминий технологически не оптимален и данные этой структуры приведены для сравнения. Платина, как и все металлы с заполняемой электронной *d*-оболочкой, демонстрирует выраженную дисперсию на высокочастотном краю экспериментального ди-

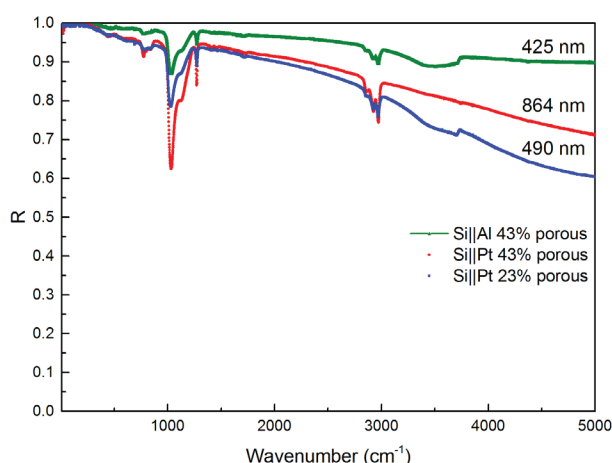


Рис. 5. Спектры отражения структуры: пленка органосиликатного стекла толщиной 864 нм и пористостью ~43% на платинированном кремнии, структуры пленка органосиликатного стекла толщиной 490 нм и пористостью ~23% на платинированном кремнии. Для сравнения приведен спектр пористой пленки органосиликатного стекла толщиной 425 нм на алюминиевом подслое. Преимуществом алюминия в сравнении с платиной является отсутствие дисперсии коэффициента отражения во всем инфракрасном диапазоне.

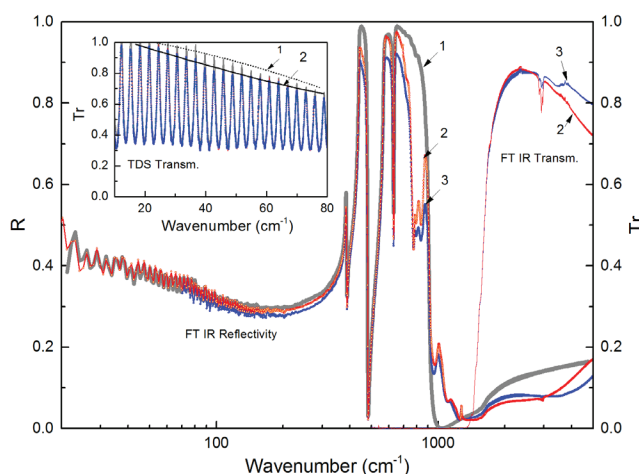


Рис. 6. Спектры отражения и пропускания подложки *c*-среза сапфира с пористыми пленками органосиликатного стекла: 1 – спектр отражения подложки; 2 – спектры отражения и пропускания структуры с пленкой 23% пористости; 3 – спектры отражения и пропускания структуры с пленкой 43% пористости. На вставке показаны спектры пропускания подложки (1) и структуры с пленкой пористостью 43% (2) в ТГц-диапазоне.

Таблица 1. Оптические и морфологические характеристики тонких пленок органосиликатных стекол

N	Подложка	Подслой	Пористость, %	$\nu, \lambda \sim 635$ нм	$\epsilon'$ , (100 кГц)
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	23	1.35	—
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	43	1.255	—
3	Si	Pt	23	1.35	3.6
4	Si	Pt	43	1.24	2.3
5	Si	Al	43	1.246	—

апазона. Отклонение от режима Хагенса – Рубенса при моделировании слоя платины потребовало введения модельных осцилляторов, описывающих дисперсию на этих частотах. Как видно из рис. 5, низкочастотная область спектра также не позволяет достоверно определить параметры поглощения в ТГц-области из-за высокого отражения и низкой точности определения полос поглощения в спектрах отражения.

Для подложек с-среза сапфира область ниже 1 000 см<sup>-1</sup> характеризуется сильным поглощением на оптических фонах, что затрудняет анализ полос поглощения в пленке и снижает достоверность определения параметров полос поглощения в этой области. Однако несомненным преимуществом сапфировых подложек по сравнению с любыми металлизированными подложками является их прозрачность в ТГц-области частот, что открывает уникальную возможность напрямую измерить поглощение в пленке в этой области частот.

Наиболее важным результатом проведенных исследований является разложение функции отклика на отдельные электродипольные возбуждения и определение их вкладов в суммарную диэлектрическую проницаемость. Данные, приведенные на рис. 7 и в табл. 2, по-

казывают, что доминирующий вклад в проницаемость ожидаемо вносят колебания кремний-кислородного каркаса. В то же время терминальные группы и, возможно, остаточные примеси, наблюдаемые преимущественно в области волновых чисел более 1 000 см<sup>-1</sup>, имеют незначительный вклад.

В качестве иллюстрации оптических параметров пленок органосиликатных стекол в ИК–ТГц-диапазоне на рис. 8 показаны расчетные спектры отражения и пропускания свободной пленки с произвольно выбранной толщиной (725 нм). На этом рисунке показаны как спектры самого материала в приближении отражения от полубесконечного слоя (bulk), так и с учетом конечной толщины пленки, приводящей к типичной длиннопериодической интерференции. Для иллюстрации влияния интерференции штрихпунктирной линией на рис. 8 показан рас-

Таблица 2. Параметры полос поглощения пористых пленок органосиликатного стекла, осажденных на платинированный кремний

OSG42; $\epsilon_{\infty}=1.575$ , $d_{\text{film}}=864$ нм									
$\Delta\epsilon$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma$ , см <sup>-1</sup>	$f$ , см <sup>-2</sup>	$\delta$ , см <sup>-2</sup>	$\Delta\epsilon$	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma$ , см <sup>-1</sup>	$f$ , см <sup>-2</sup>	$\delta$ , см <sup>-2</sup>
0.1	366	83	13 368	—	0.14	357	60	17 843	—
0.186	440	102	35 941	—	0.7	440	125	135 520	—
0.085	588	149	29 429	—	0.3	596	150	106 565	—
0.0176	710	96	8 877	—	0.12	710	130	60 492	—
0.011	775	29	6 481	—	0.023	775	30	13 814	—
0.0082	802	40	5 290	—	0.023	802	40	14 794	—
0.0065	840	39	4 598	—	0.032	840	52	22 579	—
0.0008	860	17	591	—	0.02	904	100	16 327	—
<b>0.056</b>	<b>1 036</b>	<b>60</b>	<b>60 078</b>	<b>-25</b>	<b>0.13</b>	<b>1 031</b>	<b>72</b>	<b>139 080</b>	—
<b>0.025</b>	<b>1 140</b>	<b>99</b>	<b>32 184</b>	—	<b>0.073</b>	<b>1 130</b>	<b>125</b>	<b>93 216</b>	<b>-15</b>
0.001	1 185	33	1 405	—	$5 \times 10^{-3}$	1 273	18	7 455	—
0.00148	1 273	12	2 398	—	$5 \times 10^{-4}$	1 410	25	1 036	—
0.0001	1 376	21	188	—	0.0 003	1 710	47	963	—
0.00026	1 412	27	528	—	$6 \times 10^{-5}$	2 856	25	477	—
0.00039	1 459	50	823	—	$4 \times 10^{-5}$	2 878	21	300	—
0.00014	1 725	48	410	—	$2 \times 10^{-4}$	2 926	35	1 879	—
0.00068	1 781	322	2 171	—	$2 \times 10^{-4}$	2 970	26	1 956	—
0.00009	2 855	23	734	—	<b><math>8 \times 10^{-4}</math></b>	<b>3 445</b>	<b>250</b>	<b>9 708</b>	—
0.00004	2 875	22	364	—	<b><math>3 \times 10^{-4}</math></b>	<b>3 638</b>	<b>160</b>	<b>4 053</b>	<b>-60</b>
0.00004	2 901	27	359	—	$6 \times 10^{-5}$	3 696	31	810	—
0.00035	2 925	35	2 959	—	<b>0.023</b>	<b>1 520</b>	<b>500</b>	<b>52 683</b>	—
0.0004	2 957	15	334	—	<b>0.003</b>	<b>2 100</b>	<b>530</b>	<b>13 348</b>	<b>-150</b>
0.00026	2 972	21	2 252	—					
0.00049	3 426	386	5 792	—					
0.00007	3 728	114	988	—					
0.00001	4 248	40	180	—					
0.00002	4 373	66	382	—					

Примечание. Жирным шрифтом выделены параметры асимметричных полос поглощения, смоделированные взаимодействующими осцилляторами.

четный спектр пропускания без вклада полос поглощения. Из сравнения этого спектра с расчетным спектром с линиями поглощения следует, что для изученных пленок с толщинами сотни нанометров все полосы поглощения расположены в области первого интерференционного порядка. При меньших толщинах пленки увеличение периода интерференции в экспериментальных спектрах пропускания и отражения может быть ошибочно проинтерпретировано как плавное искажение «базовой линии» при регистрации спектра.

Особый интерес представляет широкая квазирелаксационная полоса в ТГц-области частот. Эта полоса формирует более 10–15% суммарного вклада и снижение ее влияния на спектр проницаемости может существенно снизить величину проницаемости в области рабочих частот интегральных схем. Мы рассматриваем два основных механизма формирования потерь в ТГц-области. Первый связан с наличием бозонного пика [11, 12], характерного для стеклообразного состояния и присущего всем структурно-разупорядоченным материалам. Второй процесс может быть связан с адсорбированной порами водой. Вода формирует мощную дипольную релаксацию с максимумом поглощения в области 10 ГГц [13]. В ТГц-диапазоне проявляется высокочастотный край контура этой полосы. Поскольку на краю контура поглощения чувствительность к изменениям диэлектрических характеристик мала, мы использовали аналог органосиликатного стекла – нанопористое стекло с толщиной более 1 мм для экспериментального определения влияния влагонасыщенности на спектр диэлектрического отклика пленки.

На рис. 9 показан процесс снижения низкочастотной диэлектрической проницаемости при вакуумировании нанопористого стекла, предварительно выдержанного в атмосфере с относительной влажностью ~50%. На этом графике отражены как процесс откочки от атмосферного давления до ~1 мбар, так и дальнейшая выдерж-

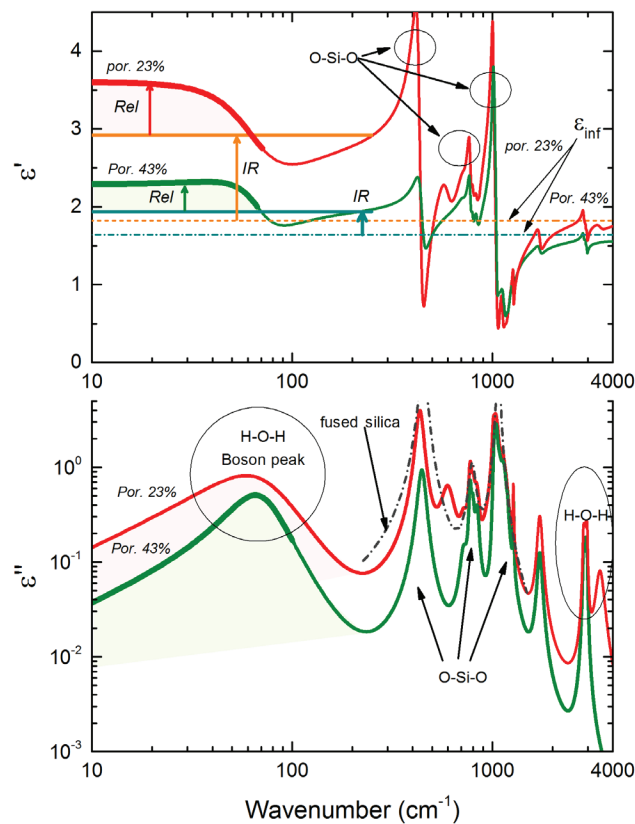


Рис. 7. Расчетные широкополосные спектры комплексной диэлектрической проницаемости, полученные с использованием параметров моделирования, приведенных в табл. 2. Спектр  $\epsilon''(\nu)$  плавного кварца показан штрихпунктирной линией для иллюстрации полос поглощения «растягивающих» и «изгибающих» колебаний O-Si-O.

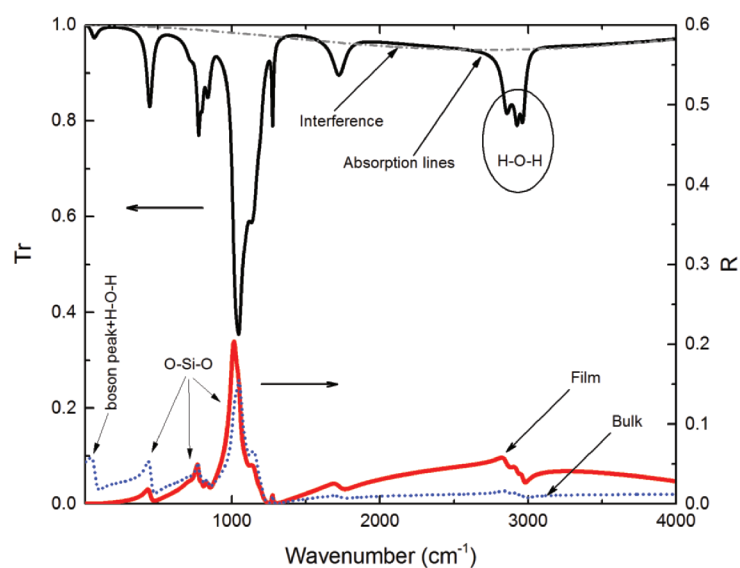


Рис. 8. Расчетные широкополосные спектры пропускания и отражения пористой пленки органосиликатного стекла произвольно выбранной толщины (725 нм) в ТГц-ИК-диапазоне. Спектр отражения полубесконечного слоя показан точками и обозначен «Bulk». Интерференция в спектре пропускания без линий поглощения показана штрихпунктирной линией.

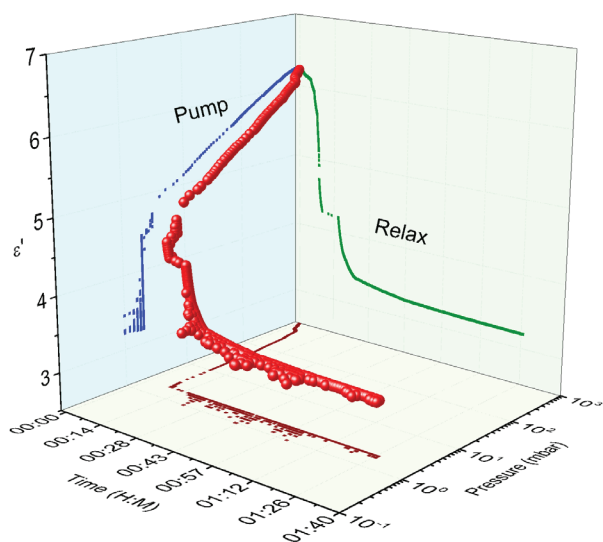


Рис. 9. Кинетика изменения диэлектрической проницаемости нанопористого стекла за счет уменьшения влагонасыщенности.

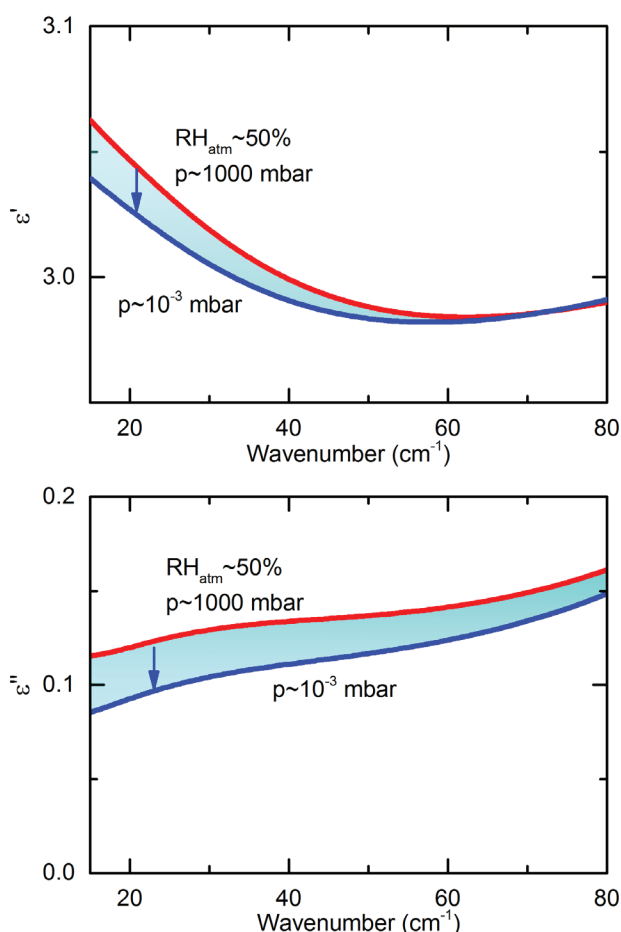


Рис. 10. Изменение спектров комплексной диэлектрической проницаемости нанопористого стекла в ТГц-диапазоне при вакуумировании.

ка при низком давлении. Исходя из данной зависимости можно сделать вывод, что слабосвязанная адсорбированная вода выходит из объемного образца за время порядка 30 мин. При измерениях спектров с исполь-

зованием терагерцевого и ИК-спектрометров образцы пористых пленок предварительно выдерживались при остаточном давлении не хуже 1 мбар в течение 30 мин. Наличие характерных для воды полос в ИК-спектрах пористых пленок в области  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$  (полоса Н–О–Н на рис. 8) соответствует поглощению остаточной водой, преимущественно захваченной замкнутыми порами.

В ТГц-области частот изменения влагонасыщенности при откачке оценивались по анализу спектров пропускания стекла по модели классического осциллятора с большой константой затухания.

### Проводящие пленки никелата лантана

Метод широкополосной спектроскопии использован для анализа функции отклика тонких проводящих пленок никелата лантана (LNO). Никелат лантана относится к структурному семейству перовскита и подходит для создания контактных слоев с диэлектрическими слоями с большими величинами проницаемости high-*k*-диэлектриками [14, 15]. Поскольку большинство high-*k*-диэлектриков также перовскиты, то это позволяет получать структуры, близкие к эпитаксиальным. При рассмотрении функции отклика LNO вклад свободных носителей был учтен аддитивно с колебательным откликом с использованием модели Друде. Исследованный образец представлял собой плоскопараллельную пластину из кремния с удельным сопротивлением  $\sim 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , чем обусловлен спад коэффициента пропускания на низких частотах (рис. 11). На первом этапе был смоделирован отклик подложки также с использованием модели Друде. Далее при фиксированных параметрах подложки проведен анализ спектра пленки LNO. Экспериментальные данные, а также расчетный спектр пропускания показаны на рис. 11. По аналогии с анализом пленок органосиликатных стекол мы восстановили параметры пленки LNO, представленные в табл. 3.



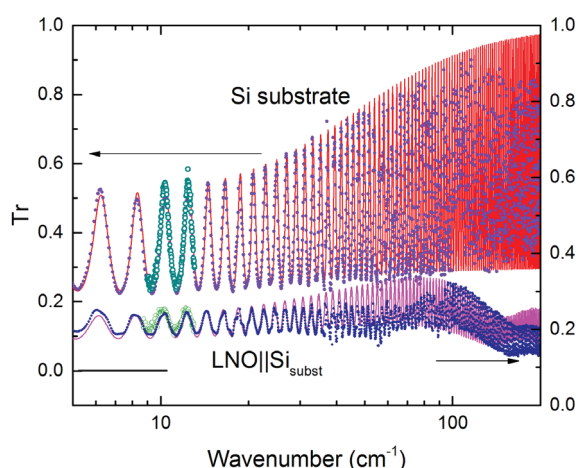


Рис. 11. Изменения спектров пропускания кремниевой подложки толщиной 0.706 мм и подложки с пленкой LNO толщиной 430 нм. Точками показаны данные импульсного ТГц-спектрометра. Окружности – данные, полученные на ЛОВ-спектрометре. Сплошная линия – модельный спектр. Спектр подложки сдвинут на 0.1 вверх относительно спектра структуры.

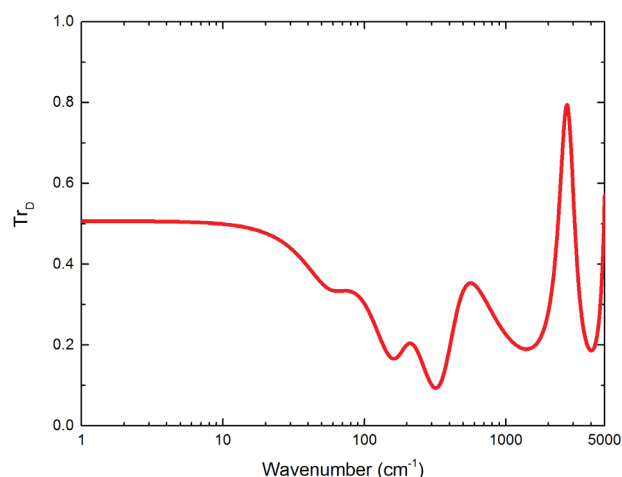


Рис. 12. Расчетный спектр пропускания пленки LNO толщиной 300 нм в ТГц-ИК-диапазоне, полученный по параметрам, приведенным в табл. 3.

Таблица 3. Параметры моделей поглощения в пленке LNO толщиной 430 нм

Модель	Параметры		
<b>Друде</b>	$\sigma_{DC}, \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} (\rho, \Omega, \text{cm})$	$\gamma_{Dr}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{pl}, \text{cm}^{-1}$
1	70 ( $1.4 \cdot 10^{-2}$ )	1 000	2 049
<b>Лоренциан</b>	$\Delta\varepsilon$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_l, \text{cm}^{-1}$
1	30	20	40
2	11	60	23
3 ( $A_{2u} + 2E_u$ )	7.9	161	53
4 ( $2E_u + A_{2u}$ )	16	314	150

Примечание. Соотнесение мод приводится по данным работы [16].

Расчет спектра пропускания, показанный на рис. 12, показывает, что при толщине пленки около 300 нм ожидается пропускание на уровне 50%. Частотная область прозрачности в ТГц-диапазоне ограничена со стороны высоких частот колебательным спектром [17]. Практически приемлемые величины пропускания для оптоэлектронных приложений в ТГц-диапазоне составляют около 20% на частотах 100–200  $\text{cm}^{-1}$ . На высокочастотном краю в спектр пропускания пленки промодулирован интерференцией.

### Заключение

В работе представлена разработанная оснастка для проведения экспериментального исследования тонких пленок методами ТГц- и ИК-спектро-

скопии с учетом их пористости и влагонасыщенности. Полученные спектры структур с диэлектрическими и проводящими пленками были последовательно проанализированы. Получены параметры колебательного спектра и свободных носителей заряда. По параметрам восстановлены оптические спектры пленок органосиликатных стекол и никелата лантана.

Комплексное изучение образцов органосиликатных стекол, осажденных на различные подложки, обеспечило возможность получить широкополосные спектры диэлектрического отклика и параметризовать все электродипольные процессы поглощения, формирующие низкочастотную диэлектрическую проницаемость. Установлен вклад квазирелаксационной полосы в ТГц-области. Показано, что доминирующими механизмами, формирующими эту полосу, являются структурный беспорядок – бозонный пик в стекле и влагонасыщенность в пористой среде. С использованием представленного в работе метода восстановлен спектр пропускания прозрачного проводящего оксида – никелата лантана в ТГц-области частот.

## Литература

1. K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya  
*J. App. Phys.*, 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.156746.
2. A. Grill, D. Neumayer  
*J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 6697. DOI: 10.1063/1.1618358.
3. G. Kozlov, A. Volkov  
*V Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids, TAP, Vol. 74*, Ed. G. Grüner, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer, 1998, pp. 51–109. DOI: 10.1007/BFb0103420.
4. Г.А. Командин, А.А. Гавдуш, Ю.Г. Гончаров, О.Е. Породинков, В.С. Ноздрин, С.В. Чучупал, И.Е. Спектор  
*Оптика и спектроскопия*, 2019, **126**(5), 596. DOI: 10.21883/OS.2019.05.47658.7-19.
5. G.A. Komandin, V.B. Anzin, V.E. Ulitko, A.A. Gavdush, A.A. Mukhin, Y.G. Goncharov, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor  
*Opt. Eng.*, 2020, **59**, 061603. DOI: 10.1117/1.OE.59.6.061603.
6. A.S. Barker Jr., J.J. Hopfield  
*Phys. Rev.*, 1964, **135**, A1732. DOI: 10.1103/PhysRev.135.A1732.
7. A. Grill  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, 2016, **34**, 020801. DOI: 10.1116/1.4943049.
8. G.A. Komandin, V.S. Nozdrin, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, V.N. Kurlov, K.A. Vorotilov, A.V. Miakonkikh, A.A. Lomov, K.V. Rudenko, I.E. Spektor  
*J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, **55**, 025303. DOI: 10.1088/1361-6463/ac2ad5.
9. Г.А. Командин, В.С. Ноздрин, Г.А. Орлов, Д.С. Серегин, В.Н. Курлов, К.А. Воротилов, А.С. Сизов  
*Доклады РАН*, 2020, **490**, 33. DOI: 10.31857/S2686740020010149.
10. Г.А. Командин, В.С. Ноздрин, Ф.Ф. Пронин, О.Е. Породинков, В.Б. Анзин, И.Е. Спектор  
*Физика твердого тела*, 2020, **62**(2), 223. DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48871.584.
11. P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl  
*Contemp. Phys.*, 2000, **41**, 15. DOI: 10.1080/001075100181259.
12. V.L. Gurevich, D.A. Parshin, H.R. Schober  
*Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 094203. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.094203.
13. T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, R. Buchner  
*Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 197802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.197802.
14. J. Cardoletti, P. Komissinskiy, E. Bruder, C. Morandi, L. Alf  
*J. Appl. Phys.*, 2020, **128**, 104103. DOI: 10.1063/5.0019967.
15. D. Wu, A. Li, Z. Liu, H. Ling, C.Z. Ge, X. Liu, H. Wang, M. Wang, P. Lu, N. Ming  
*Thin Solid Films*, 1998, **336**, 172. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01223-1.
16. M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, M.N. Ivlev, R.L. Meng, V.N. Popov, V.G. Ivanov, R.A. Chakalov, C. Tomsen  
*Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 4146. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.4146.
17. V.S. Nozdrin, G.A. Komandin, I.E. Spektor, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, K.A. Vorotilov  
*J. Appl. Phys.*, 2022, **131**, 025305. DOI: 10.1063/5.0073466.

English

## Determination of Electrodynamics Parameters of Thin Films in the Composition of Heterostructures Using Methods of Terahertz and Infrared Spectroscopy\*

Gennadiy A. Komandin

Prokhorov General Physics Institute, RAS  
38 Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia  
gakomandin@mail.ru

Alexey S. Vishnevskiy

MIREA – Russian Technological  
University  
78 Vernadsky Ave.,  
Moscow, 119454, Russia  
vishnevskiy@mirea.ru

Dmitry S. Seregin

MIREA – Russian Technological  
University  
78 Vernadsky Ave.,  
Moscow, 119454, Russia  
d\_seregin@mirea.ru

Konstantin A. Vorotilov

MIREA – Russian Technological  
University  
78 Vernadsky Ave.,  
Moscow, 119454, Russia  
vorotilov@mirea.ru

Konstantin V. Rudenko

Valiev Institute of Physics and  
Technology, RAS  
34 Nakhimovsky Ave.,  
Moscow, 117218, Russia  
rudenko@ftian.ru

Andrey V. Miakonkikh

Valiev Institute of Physics and  
Technology, RAS  
34 Nakhimovsky Ave.,  
Moscow, 117218, Russia  
miakonkikh@ftian.ru

Igor E. Spektor

Prokhorov General Physics Institute, RAS  
38 Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia  
igor.spektor@yandex.ru

## Abstract

The article presents the developed methods for studying the dielectric response function of thin films in heterostructures. Particular attention is paid to the technique dealing with moisture-saturated porous thin films. The vibrational absorption bands are parametrized and their contributions to the total dielectric permittivity are determined. The vibrational absorption band in the THz range of organosilicate glasses was analyzed and the effect of moisture saturation and boson peak of an increase in low-frequency dielectric permittivity of at least 10% was revealed. The developed methods are used to restore the optical characteristics of a transparent conducting oxide film of lanthanum nickelate in the THz range.

**Keywords:** dielectric and conductive thin films, response function, terahertz and infrared spectroscopy, porous materials.

\*The work was financially supported by RFBR (project 18-29-27010).

## Images & Tables

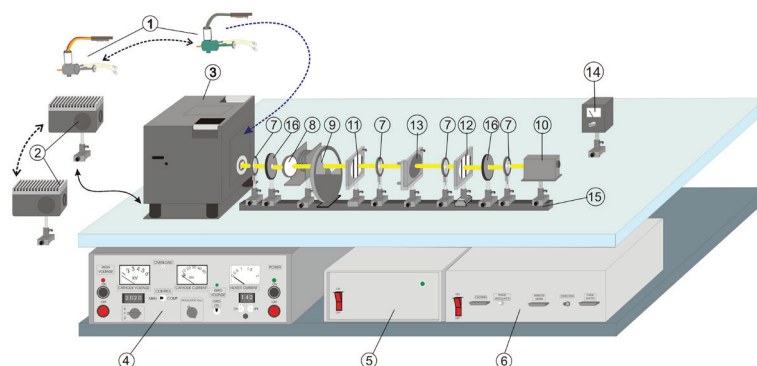


Fig. 1. Scheme of a BWO (Backward wave oscillator) spectrometer for measuring transmission spectra.

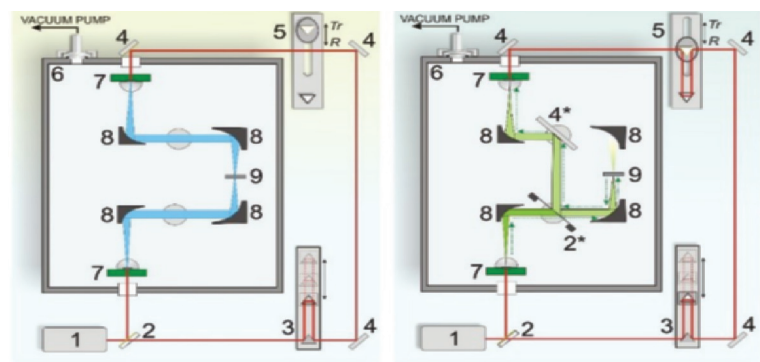


Fig. 2. Scheme of a pulsed terahertz spectrometer for measuring transmission (left) and reflection (right) spectra: 1 – femtosecond fiber laser; 2 – beamsplitter for wavelength 780 nm; 3 – delay line; 4 – mirror; 5 – compensating delay; 6 – vacuum chamber; 7 – photoconducting antenna; 8 – off-axis parabolic mirror; 9 – sample; 2\* thin-film beamsplitter; 4\* – wide aperture mirror. Elements 2\*, 4\* and 5 are installed in the optical path when measuring reflection spectra.

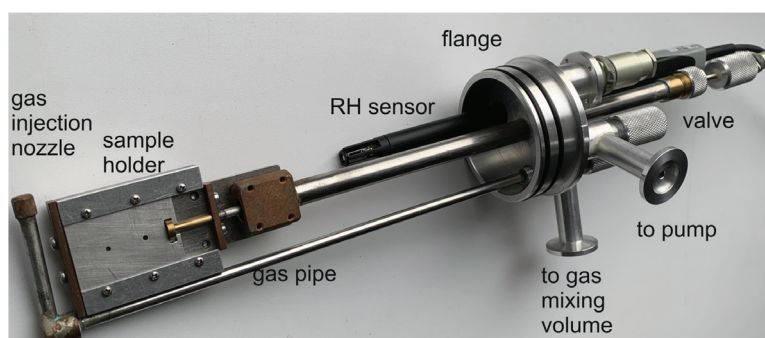


Fig. 3. Assembly for the sealed chamber of the THz spectrometer for measuring samples under controlled humidity. Sensor for measuring of humidity and gas temperature (RH sensor) is installed in the flange of the humidity sensor.

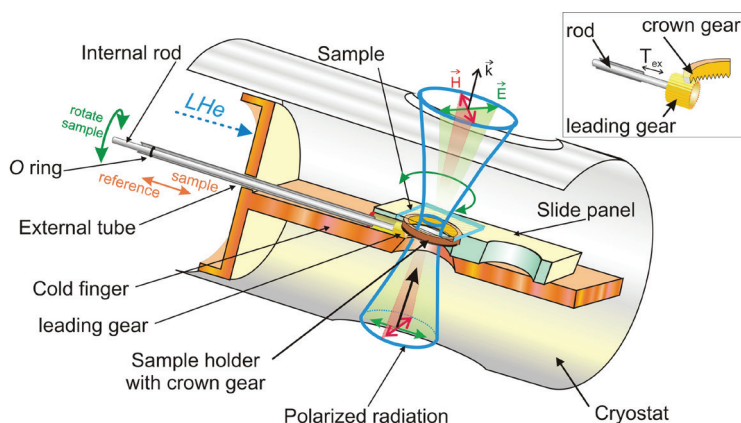


Fig. 4. Sample rotation unit in a cryostat.

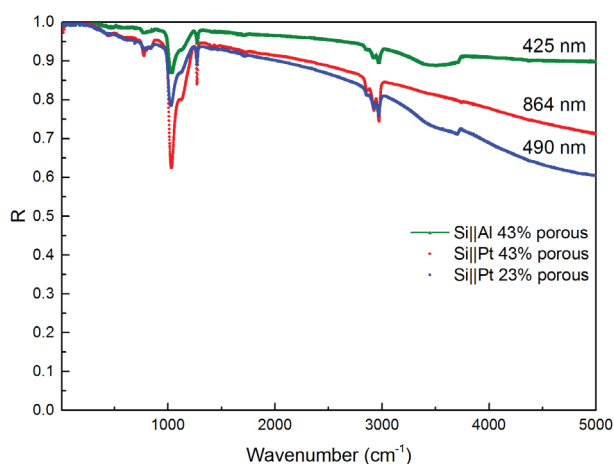


Fig. 5. Reflection spectra of the structure: an organosilicate glass thin film with a thickness of 864 nm and porosity of ~43% on platinized silicon, structure of organosilicate glass thin film with thickness of 490 nm and porosity of ~23% on platinized silicon. For comparison, the spectrum of a porous organosilicate glass thin film 425 nm thick on an aluminum sublayer is shown. The advantage of aluminum in comparison with platinum is the absence of reflection coefficient dispersion in the entire IR range.

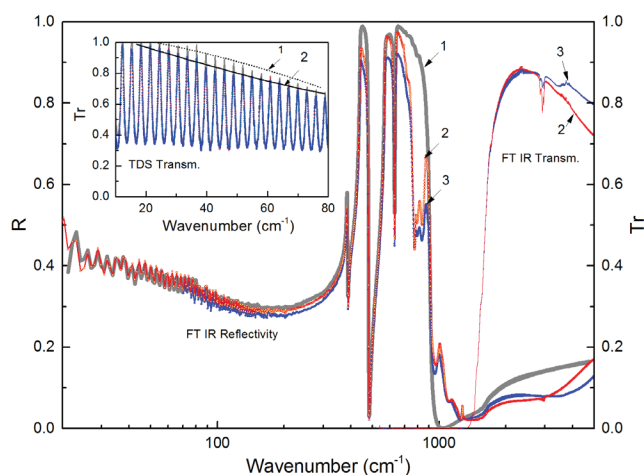


Fig. 6. Reflection and transmission spectra of the c-cut sapphire with porous organosilicate thin films: 1 – reflection spectra of substrate; 2 – reflection and transmission spectra of the structure with 23% porosity; 3 – reflection and transmission spectra of the structure with 43% porosity. The insert shows the transmission spectra of substrate (1) and structure with a 43% (2) porosity thin film in the THz range.

Table 1. Optical and morphological characteristics of the organosilicate glasses thin films

N	Substrate	Underlayer	Porosity, %	n, $\lambda \sim 635$ nm	$\epsilon'$ , (100 kHz)
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	23	1.35	—
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	43	1.255	—
3	Si	Pt	23	1.35	3.6
4	Si	Pt	43	1.24	2.3
5	Si	Al	43	1.246	—

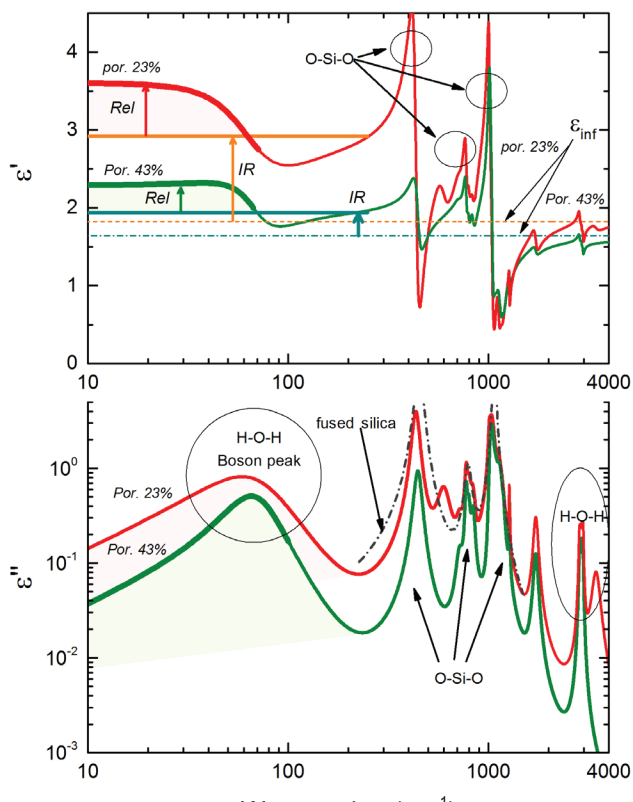


Fig. 7. Calculated broadband spectra of the complex permittivity obtained using the simulation parameters given in the table 2. The  $\epsilon''(\nu)$  spectrum of fused silica is shown by a dash-dotted line to illustrate the absorption bands of stretching and bending O-Si-O vibrations.

Table 2. Absorption bands parameters of organosilicate glass thin films deposited on the platinum sublayer.

OSG42; $\epsilon_\infty=1.575$ , $d_{film}=864$ nm									
$\Delta\epsilon$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\gamma$ , $\text{cm}^{-1}$	$f$ , $\text{cm}^{-2}$	$\delta$ , $\text{cm}^{-2}$	$\Delta\epsilon$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\gamma$ , $\text{cm}^{-1}$	$f$ , $\text{cm}^{-2}$	$\delta$ , $\text{cm}^{-2}$
0.1	366	83	13 368	—	0.14	357	60	17 843	—
0.186	440	102	35 941	—	0.7	440	125	135 520	—
0.085	588	149	29 429	—	0.3	596	150	106 565	—
0.0176	710	96	8 877	—	0.12	710	130	60 492	—
0.011	775	29	6 481	—	0.023	775	30	13 814	—
0.0082	802	40	5 290	—	0.023	802	40	14 794	—
0.0065	840	39	4 598	—	0.032	840	52	22 579	—
0.0008	860	17	591	—	0.02	904	100	16 327	—
<b>0.056</b>	<b>1 036</b>	<b>60</b>	<b>60 078</b>	<b>-25</b>	<b>0.13</b>	<b>1 031</b>	<b>72</b>	<b>139 080</b>	—
<b>0.025</b>	<b>1 140</b>	<b>99</b>	<b>32 184</b>	—	<b>0.073</b>	<b>1 130</b>	<b>125</b>	<b>93 216</b>	<b>-15</b>
0.001	1 185	33	1 405	—	$5 \times 10^{-3}$	1 273	18	7 455	—
0.00148	1 273	12	2 398	—	$5 \times 10^{-4}$	1 410	25	1 036	—
0.0001	1 376	21	188	—	0.0 003	1 710	47	963	—
0.00026	1 412	27	528	—	$6 \times 10^{-5}$	2 856	25	477	—
0.00039	1 459	50	823	—	$4 \times 10^{-5}$	2 878	21	300	—
0.00014	1 725	48	410	—	$2 \times 10^{-4}$	2 926	35	1 879	—
0.00068	1 781	322	2 171	—	$2 \times 10^{-4}$	2 970	26	1 956	—
0.00009	2 855	23	734	—	$8 \times 10^{-4}$	<b>3 445</b>	<b>250</b>	<b>9 708</b>	—
0.00004	2 875	22	364	—	$3 \times 10^{-4}$	<b>3 638</b>	<b>160</b>	<b>4 053</b>	<b>-60</b>
0.00004	2 901	27	359	—	$6 \times 10^{-5}$	3 696	31	810	—
0.00035	2 925	35	2 959	—	<b>0.023</b>	<b>1 520</b>	<b>500</b>	<b>52 683</b>	—
0.0004	2 957	15	334	—	<b>0.003</b>	<b>2 100</b>	<b>530</b>	<b>13 348</b>	<b>-150</b>
0.00026	2 972	21	2 252	—					
0.00049	3 426	386	5 792	—					
0.00007	3 728	114	988	—					
0.00001	4 248	40	180	—					
0.00002	4 373	66	382	—					

Footnote. Bold indicates the parameters of asymmetric bands simulated using coupled oscillators model.

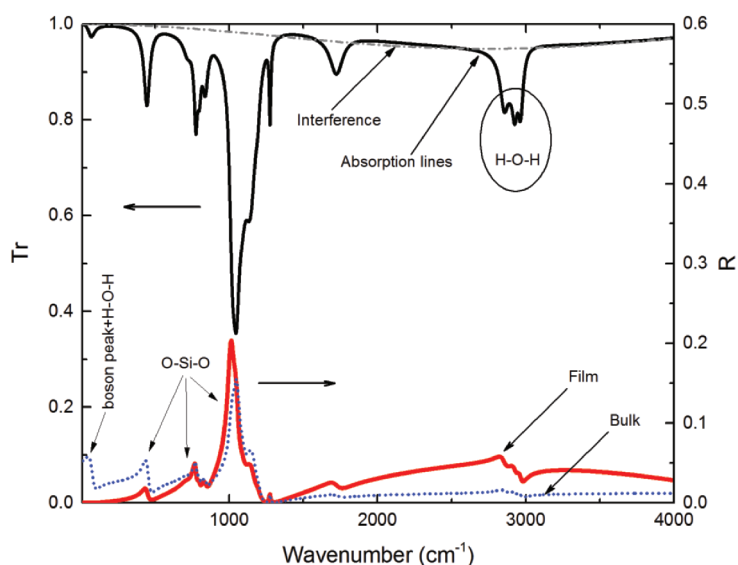


Fig. 8. Calculated broadband and reflection spectra of the porous organosilicate glass thin film of arbitrary thickness (725 nm) in the THz-IR range. The dots illustrate the reflection spectrum of semi-infinite sample and is denoted "Bulk". The dash-dotted line shows the interference in the transmission spectrum without absorption lines.

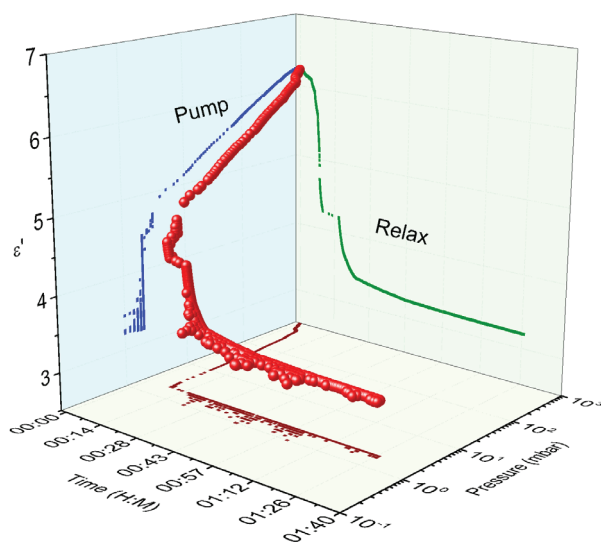


Fig. 9. Kinetics of changes in the dielectric permittivity of nanoporous glass due to a decrease in moisture saturation.

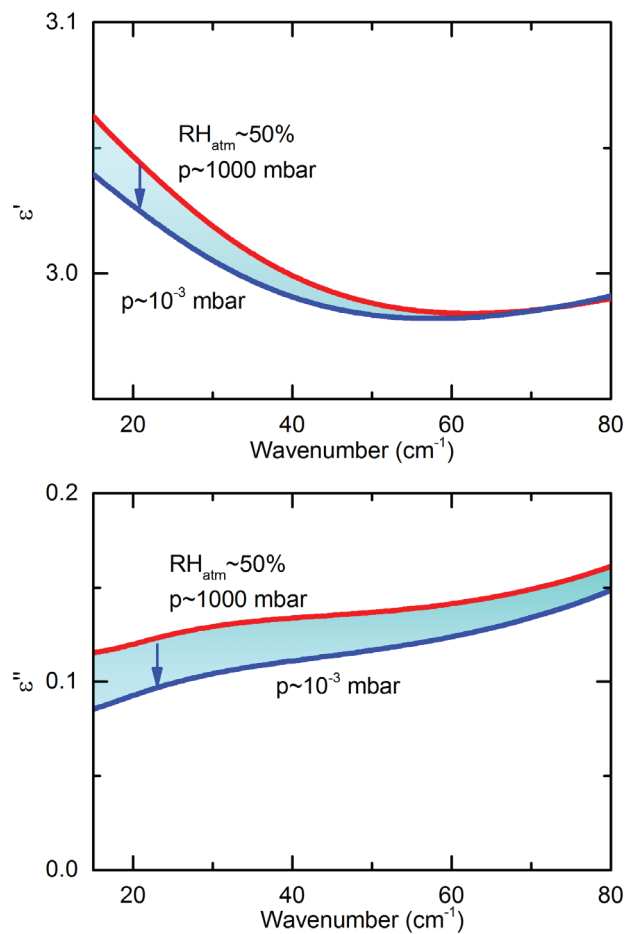


Fig. 10. Changes in the spectra of complex dielectric permittivity of nanoporous glass in the THz range during evacuation.

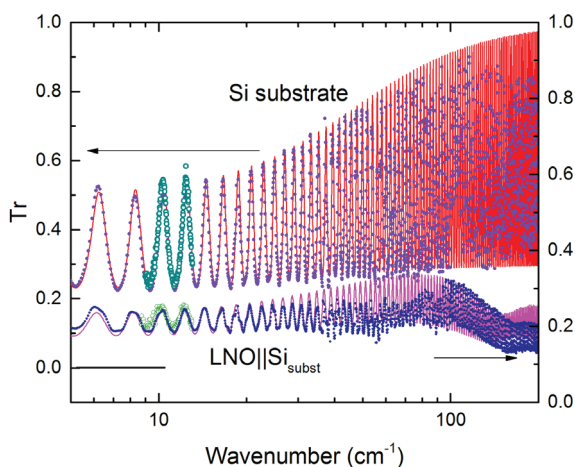


Fig. 11. Changes in the transmission spectra of a silicon substrate 0.706 mm thick and substrate with an LNO film 430 nm thick. Dots show the data of the pulsed THz spectrometer. Circle is the data obtained by the BWO spectrometer. The solid lines are model spectra. The spectrum of the substrate is shifted upward relative to the spectrum of structure.

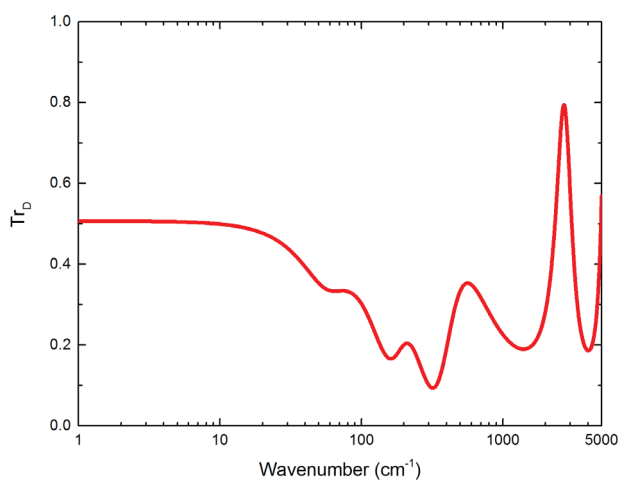


Fig. 12: The calculated transmission spectrum of a 300 nm thick LNO film in the THz-IR range obtained using the parameters given in Table 3.

Table 3. Parameters of the absorption models in the LNO film of 430nm thick

Model	Parameters		
<b>Drude</b>	$\sigma_{DC}, \Omega^{-1}cm^{-1} (\rho, \Omega cm)$	$\gamma_{Dr}, cm^{-1}$	$v_{pl}, cm^{-1}$
1	70 (1.4·10 <sup>-2</sup> )	1 000	2 049
<b>Lorentz</b>	$\Delta\varepsilon$	$\nu, cm^{-1}$	$\gamma_L, cm^{-1}$
1	30	20	40
2	11	60	23
3 ( $A_{2u} + 2E_u$ )	7.9	161	53
4 ( $2E_u + A_{2u}$ )	16	314	150

Footnote. Modes assignment provided according data reported in [16].



## References

1. **K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya**  
*J. App. Phys.*, 2003, **93**, 8793. DOI: 10.1063/1.156746.
2. **A. Grill, D. Neumayer**  
*J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 6697. DOI: 10.1063/1.1618358.
3. **G. Kozlov, A. Volkov**  
*In Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids, TAP, Vol. 74*, Ed. G. Grüner, FRG, Berlin, Heidelberg, Springer, 1998, pp. 51–109. DOI: 10.1007/BFb0103420.
4. **G.A. Komandin, A.A. Gvdush, Yu.G. Goncharov, O.E. Porodinkov, V.S. Nozdrin, S.V. Chuchupal, I.E. Spektor**  
*Opt. Spectrosc.*, 2019, **126**(5), 514. DOI: 10.1134/S0030400X1905014X.
5. **G.A. Komandin, V.B. Anzin, V.E. Ulitko, A.A. Gvdush, A.A. Mukhin, Y.G. Goncharov, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor**  
*Opt. Eng.*, 2020, **59**, 061603. DOI: 10.1117/1.OE.59.6.061603.
6. **A.S. Barker Jr., J.J. Hopfield**  
*Phys. Rev.*, 1964, **135**, A1732. DOI: 10.1103/PhysRev.135.A1732.
7. **A. Grill**  
*J. Vac. Sci. Technol. B*, 2016, **34**, 020801. DOI: 10.1116/1.4943049.
8. **G.A. Komandin, V.S. Nozdrin, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, V.N. Kurlov, K.A. Vorotilov, A.V. Miakonkikh, A.A. Lomov, K.V. Rudenko, I.E. Spektor**  
*J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, **55**, 025303. DOI: 10.1088/1361-6463/ac2ad5.
9. **G.A. Komandin, V.S. Nozdrin, G.A. Orlov, D.S. Seregin, V.N. Kurlov, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov**  
*Doklady Physics*, 2020, **65**, 51. DOI: 10.1134/S102833580020056.
10. **G.A. Komandin, V.S. Nozdrin, A.A. Pronin, O.E. Porodinkov, V.B. Anzin, I.E. Spektor**  
*Phys. Solid State*. 2020, **62**, 267. DOI: 10.1134/S1063783420020158.
11. **P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl**  
*Contemp. Phys.*, 2000, **41**, 15. DOI: 10.1080/001075100181259.
12. **V.L. Gurevich, D.A. Parshin, H.R. Schober**  
*Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 094203. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.094203.
13. **T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, R. Buchner**  
*Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 197802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.197802.
14. **J. Cardoletti, P. Komissinskiy, E. Bruder, C. Morandi, L. Alf**  
*J. Appl. Phys.*, 2020, **128**, 104103. DOI: 10.1063/5.0019967.
15. **D. Wu, A. Li, Z. Liu, H. Ling, C.Z. Ge, X. Liu, H. Wang, M. Wang, P. Lu, N. Ming**  
*Thin Solid Films*, 1998, **336**, 172. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01223-1.
16. **M.V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, M.N. Ivlev, R.L. Meng, V.N. Popov, V.G. Ivanov, R.A. Chakalov, C. Tomsen**  
*Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 4146. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.4146.
17. **V.S. Nozdrin, G.A. Komandin, I.E. Spektor, N.V. Chernomyrdin, D.S. Seregin, A.S. Vishnevskiy, K.A. Vorotilov**  
*J. Appl. Phys.*, 2022, **131**, 025305. DOI: 10.1063/5.0073466.