

# TANTALUM BASED THIN FILMS PREPARATION, STRUCTURES AND PROPERTIES

# PREPARAREA, STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE STRATURILOR SUBȚIRI BAZATE PE TANTAL

Daniel CRISTEA, Aurel CRIȘAN

Transilvania University of Brasov, Romania

**Abstract.** Tantalum based thin solid films have found increased applicability in a wide range of fields, in particular in microelectronic devices, due to their superior properties, caused mainly by their main component and its respective behaviour: good wear and corrosion resistance, high melting temperature, high ductility, chemical inertness and temperature dependant stable electrical resistivity. This paper intends to present a comprehensive review of the state-of-the-art research dealing with tantalum, tantalum oxide, tantalum nitride and tantalum oxynitride thin solid film systems, describing some of the usual preparation methods and what parameters might be important to the structural development, followed by a discussion regarding the structures that one might encounter while dealing with these types of thin solid films and presenting some applications.

**Keywords:** tantalum, thin film, structure, preparation

## 1. Introduction

Tantalum films offer a number of attractive properties for mechanical and microelectronic industry applications, including a high melting temperature, high ductility, and good wear and corrosion-resistance [1]. Their use in microelectronic devices garnered a surge since the early 1960's, when tantalum (Ta) thin films have been studied in particular for the fabrication of resistor elements with enhanced long-term stability [2]. Besides this well-established field of application, Ta layers play nowadays an important role in microelectronic devices, predominantly as diffusion barrier between the copper top metallization and the silicon-based substrate, as adhesion promoter for platinum thin films for high temperature applications and as robust coating of surfaces requiring a high resistance against wear as well as corrosion. Furthermore, they are applied for the realization of ohmic contacts to crystalline silicon carbide (i.e. 4H-SiC) or as delamination promoter for the determination of the adhesion strength of carbon/aluminium bi-layers on sapphire substrates [3] as well as for applications in X-Ray lithography [4]. There are two main phases in the sputtered tantalum film: one is  $\alpha$ -phase tantalum (body centred cubic) and the other is  $\beta$ -phase tantalum (tetragonal), each with its own distinct properties. The low resistivity  $\alpha$ -phase tantalum is

**Rezumat.** Straturile subțiri pe bază de tantal își găsesc o aplicabilitate crescută într-o multitudine de domenii, în particular ca și părți componente ale dispozitivelor microelectronice, datorită proprietăților lor superioare, cauzate de componentul principal și comportamentul acestuia: rezistență la uzură și coroziune, temperatură de topire ridicată, ductilitate, stabilitate chimică și rezistivitate electrică stabile indiferent de temperatură. Această lucrare intenționează să prezinte o cercetare bibliografică extensivă în ceea ce privește straturile subțiri de tantal, oxid de tantal, nitru de tantal, respectiv oxinitru de tantal, să descrie metodele de preparare uzuale punând accentul pe parametrii importanți pentru modificarea structurală, urmată de o discuție referitoare la structurile care se pot întâlni și prezentarea unor aplicații.

**Cuvinte cheie:** tantal, straturi subțiri, structură, preparare

## 1. Introducere

Straturile subțiri de tantal sunt caracterizate de un număr de proprietăți atractive pentru aplicații mecanice și în industria microelectronică, printre care temperatura de topire ridicată, ductilitate și rezistență la uzură și coroziune [1]. Utilizarea lor în dispozitive microelectronice a cunoscut un avânt de la începutul anilor 1960, când straturile de tantal au fost studiate în particular pentru fabricarea rezistențelor cu stabilitate de durată [2]. Pe lângă acest domeniu, straturile de tantal au un rol important în fabricarea dispozitivelor microelectronice, în aplicații ca: bariere de difuzie între straturi de Cu și substraturi de siliciu, ca și promotor de aderență pentru straturile subțiri de platină cu aplicații la temperaturi înalte și ca acoperiri ce necesită o bună rezistență la uzură cât și la coroziune. Mai mult, aceste straturi sunt utilizate pentru realizarea contactelor ohmice cu carbura de siliciu cristalină (i.e. 4H-SiC) sau ca accelerator pentru delaminare în scopul determinării nivelului de aderență dintre straturile carbon/aluminiu și substratul de safir [3], cât și pentru aplicații în litografia cu raze X [4]. Se întâlnesc două faze în cazul straturilor de tantal și anume: o fază  $\alpha$ -Ta (cub cu volum centrat) respectiv o fază  $\beta$ -Ta tetragonală, fiecare caracterizată de proprietăți diferite. Faza  $\alpha$ -Ta, caracterizată de rezistivitate scăzută, este preferată pentru reducerea rezistenței în cazul

preferred to reduce interconnection resistance and is desirable for thin film interconnection. The high resistivity b-phase tantalum has good stability and is a good candidate for thin film resistors [5].

Tantalum, being known as a biologically nontoxic metal has found applications in biomedical functions as orthopedic and dental prostheses, deposited onto 316L stainless steel or titanium. It also has already been used to make stents for endovascular surgery and may constitute a good alternative to other materials because of its higher corrosion resistance and radio-opacity property [15].

The next type of tantalum based thin solid film that will be dealt with in this paper is tantalum oxide. Several stoichiometries can be found in the literature but the most prevalent seems to be tantalum pentoxide.  $Ta_2O_5$  has received considerable attention because of its high dielectric constant, high refractive index, and chemical and thermal stability with the promise of compatibility in microelectronic processing. The other applications of  $Ta_2O_5$  includes the antireflection coating for silicon solar cells, optical wave guides, electrochromic devices for solid electrolytes and insulator in electronic devices requiring high permittivity [16] as well as in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) [17].  $Ta_2O_5$  coatings are also used as interference coatings and protective coatings. Several investigators have made attempts to apply  $Ta_2O_5$  in storage capacitors for high density random access memories. However, several problems remain to be overcome before sufficient reliability can be provided in high density DRAM applications. The most important of them is the crystallization of  $Ta_2O_5$  at temperatures higher than 873 K resulting in a reduction of electrical breakdown strength [16]. In optical and optoelectronic applications,  $Ta_2O_5$  thin film is used as a high index and low loss materials for optical waveguides interference filters, high-reflective thin films mirrors for solar cells, charge coupled devices (CCDs), high power laser equipments and electroluminescent devices [17].  $Ta_2O_5$  is also a bio-compatible material. Among the several oxide based photocatalysts, tantalum based compounds have attracted much attention and are widely studied for the water treatment and hydrogen generation from water [18].

Transition metal nitrides are well known for their remarkable physical properties including high hardness and mechanical strength, chemical inertness, and high temperature stability. They are

straturilor de legătură (semiconductori). Faza  $\beta$ -Ta, caracterizată de rezistivitate ridicată, are o stabilitate bună și este utilizată pentru producerea rezistențelor bazate pe straturi subțiri [5].

Tantalul, fiind cunoscut ca un metal non-toxic din punct de vedere biologic, a găsit aplicații în biomedicină, ca proteze ortopedice sau dentare, aplicat pe oțel inox 316L sau aluminiu. A fost deja utilizat pentru confecționarea unor dispozitive de tip stent (tub) folosit în chirurgia vasculară și poate fi considerat material alternativ datorită rezistenței ridicate la coroziune și ca material opac din punct de vedere al radiațiilor [15].

Următorul tip de strat bazat pe tantal care va fi prezentat în această lucrare este oxidul de tantal. În literatura de specialitate se pot întâlni o multitudine de stoichiometrii dar se pare că cea mai răspândită este pentoxidul de tantal.  $Ta_2O_5$  a fost studiat datorită constantei dielectrice ridicate, a indicelui de refracție ridicat și stabilității termice și chimice, cu potențiale aplicații în microelectronică. Alte aplicații ale  $Ta_2O_5$  includ acoperirile anti reflexie pentru celulele solare de siliciu, căi optice de transmisie, dispozitive electro cromatice pentru electroliți solizi și ca material izolator în dispozitive electronice care necesită permitivitate ridicată [16] cât și în interiorul dispozitivelor de tip tranzistor cu efect de câmp metal-oxid-semiconductor (MOSFET) [17]. Acoperirile de tip  $Ta_2O_5$  mai sunt utilizate ca straturi de interferență în domeniul optic și ca acoperiri de protecție. O serie de echipe de cercetare au încercat să utilizeze straturile de  $Ta_2O_5$  în cadrul condensatorilor de stocare pentru memoriile de tip HDRAM – High Density Random Acces Memory. Câteva probleme trebuie combătute pentru o utilizare cu un înalt coeficient de siguranță a acestor straturi în aplicații HDRAM. Cea mai importantă este cristalizarea  $Ta_2O_5$  la temperaturi mai înalte de 873 K, care rezultă în scăderea rezistenței la suprasarcină [16]. În aplicații optice sau optoelectronice, straturile subțiri de  $Ta_2O_5$  sunt folosite ca filtre de interferență cu indice ridicat de refracție, ca acoperiri de tip oglindă pe celule solare, ca dispozitive CCD (charge coupled device), în cadrul echipamentelor din domeniul laser și ca dispozitive electroluminescente [17].  $Ta_2O_5$  este de asemenea un material biocompatibil. Pe lângă alte materiale fotocatalizatoare bazate pe oxizi, straturile pe bază de tantal au fost studiate extensiv pentru tratarea apelor și pentru obținerea hidrogenului din apă [18].

Nitruurile metalelor tranziționale sunt cunoscute pentru proprietățile remarcabile care includ duritate ridicată și rezistență mecanică, stabilitate chimică și la temperatură înaltă. Sunt studiate extensiv și au

widely studied and have become technologically important for applications such as wear resistant coatings, protective coatings with functional optical properties or for specific metallization properties in microelectronics. Tantalum nitride thin films are attractive for use as structural elements in integrated circuits. Most of the works on TaN have been done on their application in thin film resistors [39] and diffusion barriers [37]. Some work can also be found in regards to their application in hard wear resistant coatings [36, 40], in fabricating high-speed thermal printing heads for facsimile machinery [38].

Tantalum oxynitrides (Ta–O–N) are considered as promising multifunctional materials in the applications of optical coatings, electrochromic coatings, biocompatible coatings, solar cells, protecting coatings, diffusion barriers, high k materials, selective solar absorbers and so on, counting on the combination of beneficial properties exhibited by tantalum oxide as well as tantalum nitride. Along with these types of applications tantalum oxynitride has been identified as a potential photocatalyst that may function under visible-light irradiation, TaON thin films hence having a potential for H<sup>+</sup> reduction or water splitting under visible-light irradiation [52-55].

## 2. Discussion

### 2.1. Preparation techniques

Several reports present various methods of tantalum thin film preparation. Typically, tantalum thin films are deposited using the sputtering technique due to a high melting point of 2995 °C. But also approaches are reported in literature applying e-beam evaporation or the electrochemical synthesis from a molten salt. Due to the fact that the properties exhibited by the thin films depend greatly on the preparation methods, several parameters are of importance and thus can be varied to suit the desired purpose. Hereinafter there will be presented some preparation methods accentuating the most important parameters that can be varied. All of the preparation methods presented are rather similar, because they all employ magnetron sputtering, with certain differences. As reported by Y.M.Zhou et al., tantalum films were obtained using a tantalum target (purity 99.97 %), located at 100 mm from the substrate holder. The samples were cleaned in ultrasonic baths of acetone, ethanol and de-ionized water for 10 min, separately, and then dried with N<sub>2</sub> gas before inserting into the vacuum chamber. The purpose of the cleaning process is to clear off all of the impurities resulted from the handling of the

dobândit importanță tehnologică pentru aplicații ca acoperiri rezistente la uzură, acoperiri de protecție cu proprietăți optice sau pentru aplicații în microelectronică. Straturile pe bază de nitru de tantal sunt atractive pentru utilizarea ca elemente în circuitele integrate. Cercetarea acestor straturi s-a făcut căutând aplicații ca și rezistențe bazate pe straturi subțiri [39] și bariere de difuzie [37]. Se pot întâlni lucrări care au legătură cu utilizarea straturilor ca acoperiri dure, rezistente la uzură [36, 40] și în fabricarea capetelor de imprimare de mare viteză [38].

Straturile de tip oxinitru de tantal (Ta-O-N) sunt considerate a fi materiale multifuncționale promițătoare în aplicații ca: acoperiri optice, acoperiri electrocromatice, biocompatibile, celule solare, acoperiri de protecție, bariere de difuzie, și altele, bazându-se pe combinarea proprietăților benefice caracteristice oxizilor respectiv nitruurilor de tantal. Pe lângă aceste aplicații, straturile de tip oxinitru de tantal au fost propuse ca un potențial material fotocatalizator ce ar putea reacționa sub influența spectrului vizibil al radiației electromagnetice, straturile de tip TaON având astfel potențial în reducerea H<sup>+</sup> sub acțiunea radiației vizibile [52-55].

## 2. Discuție

### 2.1. Tehnici de preparare

Prepararea straturilor subțiri de tantal este descrisă într-o multitudine de lucrări. De regulă, straturile subțiri de tantal sunt obținute prin pulverizare datorită temperaturii ridicate de topire (2995 °C). Se întâlnesc totuși și relatări legate de obținerea cu ajutorul evaporării cu fascicul electronic sau prin sinteză electrochimică dintr-o sare topită. Datorită faptului că proprietățile caracteristice stratului depind în mare măsură de metodele de obținere, o serie de parametri ai depunerii sunt importanți și pot fi variați pentru atingerea scopului dorit. În continuare se vor prezenta câteva din metodele de obținere, accentuând parametrii cei mai importanți care pot fi variați. Toate metodele de obținere sunt similare, deoarece se discută de pulverizarea în regim magnetron, existând totuși câteva diferențe. În lucrarea prezentată de Y.M. Zhou și echipa, straturile subțiri de tantal au fost obținute utilizând o țintă de tantal (puritate 99,97 %), situată la distanță de 100 mm de suportul substraturilor. Probele au fost curățate ultrasonic în acetonă, etanol și apă deionizată pentru o perioadă de 10 min, separat, apoi au fost uscate cu N<sub>2</sub> înainte de introducerea în camera de depunere. Scopul

samples from the substrate surface which might influence the quality of the deposition. The same reasoning can be found in the process of N<sub>2</sub> drying, which is to avoid the oxidation of the surface prior to the feeding of the substrates in the deposition chamber. Furthermore, the deposition chamber was evacuated to a base pressure of  $5 \times 10^{-4}$  Pa. The target was cleaned by pre-sputtering in an argon atmosphere before the actual deposition. The main deposition parameters which were varied were the substrate temperature, either set at 300 °C or varied from 300 to 650 °C, or the sputtering power, varied between 25 and 100 W or set to a specific value at 100 W [1]. One might use as a supplementary measure of removing impurities from the surface a process of inverse sputter etching of the samples, as mentioned by M.Grosser et al. [3]. In the case presented by M.Grosser, the base pressure was lower, at a value of  $7 \times 10^{-5}$  Pa and the variable deposition parameter was the work pressure, 0.3 to 6 Pa. Subsequent to the deposition process, the samples can be subjected to annealing treatments, as mentioned by Ling Liu et al. [4]. One other characteristic of the sputtering process that can induce different properties in the deposited thin films is the possibility of applying a negative voltage to the substrate holder [2], this addition leading to a more compacted thin film due to the argon ions attracted towards the sample, which hit the already deposited layers of film.

Regarding the preparation of tantalum oxide films, various thin film deposition techniques such as anodization and thermal oxidation [19], ion beam deposition [29, 30], chemical vapor deposition, for example the deposition by photolysis of Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> vapor under KrF excimer laser irradiation at various laser fluencies, as presented in [20], electron beam evaporation [21], or its related technique GLAD (glancing angle deposition) (a sophisticated physical evaporation technique for fabricating thin films, in which oblique angle deposition and substrate rotation are employed to tailor the columnar microstructures of the thin films with controlled porosity and shapes), can be employed for preparation of tantalum oxide films. With different ways of the oblique substrate rotation, a wide variety of microstructures, such as inclined columns, straight pillars, helix shapes, and zigzag shapes can be tailored [22]. Other methods of tantalum oxide thin film preparation include pulsed laser deposition [23], DC (Direct current) reactive magnetron sputtering [24], RF (Radio frequency) reactive magnetron sputtering [25, 26], spin coating

acestui proces de curățare este îndepărtarea de pe suprafața substratului a impurităților rezultate din manipularea probelor care ar putea influența calitatea depunerii. Aceeași motivație poate fi aplicată și uscării cu N<sub>2</sub>, necesară evitării oxidării suprafeței înainte de introducerea substraturilor în camera de depunere. În continuare, incinta a fost evacuată la o presiune de bază de  $5 \times 10^{-4}$  Pa. Ținta a fost curățată prin pre pulverizare în atmosfera de argon înainte de începerea depunerii. Parametrii principali ai depunerii care au fost variați sunt: temperatura substratului, fie menținută la 300 °C, fie variată între 300° și 650 °C, respectiv puterea pulverizării, variată între 25 și 100 W sau menținută la o valoare fixă de 100 W [1]. Se mai poate utiliza o măsură suplimentară de îndepărtare a impurităților de pe suprafața substratului și anume pulverizarea inversă, caz menționat de M.Grosser ș.a. [3]. În acest caz, presiunea de bază a fost mai scăzută, la valoarea de  $7 \times 10^{-5}$  Pa iar parametrul variabil a fost presiunea de lucru, între 0,3 și 6 Pa. Ulterior procesului de depunere probele mai pot fi supuse unui tratament de recoacere, ca în lucrarea prezentată de către Ling Liu [4]. O altă caracteristică a procesului de depunere care poate induce proprietăți diferite straturilor depuse este posibilitatea aplicării unui potențial negativ asupra suportului substrat [2], acest element conducând la obținerea unui strat mai compact datorită ionilor de argon atrași către probă, ce lovesc straturile deja depuse.

În ceea ce privește obținerea straturilor de tip oxid de tantal, se pot utiliza o multitudine de tehnici: anodizare și oxidare termică [19], depunere cu fascicul de ioni [29, 30], depunere chimică din stare de vapori, spre exemplu depunerea prin fotoliză a vaporilor de Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> cu ajutorul fascicului laser de tip excimer, metodă prezentată în lucrarea [20], evaporare cu fascicul electronic [21], sau cu ajutorul tehnicii înrudite GLAD (Glancing Angle Deposition - depunere în unghi înclinat: o metodă sofisticată de depunere prin evaporare fizică pentru producerea straturilor subțiri, în care se apelează la depunerea în unghi înclinat și la rotirea substratului pentru a controla microstructura, forma și porozitatea stratului). Prin modificarea unghiului de depunere și a rotației substratului se pot obține o varietate de structuri ca: coloane înclinate, drepte, structuri sub formă de helix (spirală), structuri în zig-zag [22]. Alte metode de obținere a straturilor subțiri de oxid de tantal includ depunerea cu laser pulsatoriu PLD [23], pulverizarea reactiva în curent continuu în regim magnetron [24], pulverizarea reactiva în radiofrecvența [25, 26], spin coating

[27], sol-gel methods, as presented in [28], where amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films were prepared by sol-gel dip process on different substrates, the dip-coating technique being used to prepare amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by hydrolysis and condensation of tantalum ethoxide, Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, as a precursor. Stable coating solutions were prepared using acetic acid as a chelating ligand and catalyzer. Among these techniques, dc reactive magnetron sputtering has an advantage in the preparation of uniform films on large area substrates by sputtering of metallic target of tantalum in the presence of oxygen as a reactive gas. The physical properties of the DC reactive magnetron sputtered films mainly depend on the process parameters such as the oxygen partial pressure, substrate temperature, substrate bias voltage and sputtering power along with the sputtering pressure and the distance between the target and the substrate. A comprehensive review on the preparation methods, described in great detail, as well as properties, structure and applications of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films for microelectronic applications can be found elsewhere [31], at a level of detail and a quantity of data that will satisfy any reader.

As for the preparation of tantalum and tantalum oxide compounds, several techniques of preparation of tantalum nitride compounds can be found in the research literature, ranging from chemical deposition processes (Low Pressure CVD [41], Metal Organic CVD [42, 43], with a comprehensive review of chemical vapour deposition of transitional metal nitrides, featuring a chapter dealing with the particular case of tantalum nitride [44]) to physical deposition processes such as magnetron sputtering, either DC [36, 37, 40, 45, 47] or RF [46], rapid thermal processing [48], and others. In the case of CVD processes, there can be mentioned one example, as presented by J.E. Bleau et al. [41], where in the presence of excess 3,5-lutidine (3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), the reaction of TaCl<sub>5</sub> with 2 equivalents of HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> resulted in the isolation of the monomeric complex [TaCl<sub>3</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-3,5)]<sub>2</sub>. Low pressure chemical vapour deposition of this precursor forms thin films of tantalum nitride, at 600 °C. While discussing magnetron sputtering, the addition of nitrogen gas inside the magnetron sputtering chamber leads to the formation of tantalum nitride thin films with various stoichiometries and structures, as we will later see. The rapid thermal processing method consists of the deposition of tantalum thin films by means of electron beam evaporation and the subsequent nitridation of the samples in an

[27], metode de tip sol-gel, ca cea prezentată în lucrarea [28], unde straturi subțiri amorfice de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> au fost obținute prin utilizarea Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> ca și precursor. Soluții stabile au fost preparate folosind acid acetic pe post de ligand și catalizor. Între aceste metode de obținere, pulverizarea în curent continuu are avantajul de a putea obține straturi uniforme pe suprafețe întinse prin pulverizarea țintei metalice din tantal în prezența oxigenului ca și gaz reactiv. Proprietățile fizice ale straturilor obținute prin pulverizare reactivă în curent continuu depind de parametri de proces ca: presiunea parțială a oxigenului, temperatura substratului, tensiunea de polarizare a substratului și puterea de pulverizare cât și de distanța dintre țintă și substrat. O recenzie legată de metodele de preparare, structurile și aplicațiile straturilor de pentaoxid de tantal, utilizate în microelectronică, poate fi consultată în lucrarea [31], cantitatea de informații și detalii satisfăcând cititorul.

Ca și în cazul straturilor de tantal și oxid de tantal, se pot găsi în literatura de specialitate o serie de metode de obținere a straturilor de tip nitruță de tantal, pornind de la depunerea chimică din stare de vapori (CVD la presiune joasă [41], metal organic CVD [42, 43], o lucrarea extensivă în ceea ce privește depunerea chimică din stare de vapori a nitruților metalelor tranzitionale, unul din capitole prezentând cazul particular al nitruților de tantal [44]), la procedee de depunere fizice ca pulverizarea în regim magneton, atât în curent continuu [36, 37, 40, 45, 47] cât și în radiofrecvență [46], procesarea termică rapidă [48], și altele. În cazul depunerii chimice din stare de vapori CVD, se poate menționa un exemplu, prezentat de J.E. Bleau et al. [41], unde în prezența în exces a 3,5-lutidine (3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N), reacția dintre TaCl<sub>5</sub> cu 2 echivalenți de HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> rezultă în izolarea complexului monomeric [TaCl<sub>3</sub>(NSiMe<sub>3</sub>)(NC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>-3,5)]<sub>2</sub>. Depunerea chimică din stare de vapori la presiune scăzută utilizând acest precursor are ca rezultat formarea straturilor subțiri de nitruță de tantal, la temperatura de 600 °C. Discutând despre pulverizarea în regim magneton, adăugarea azotului gazos în incinta de depunere conduce la formarea straturilor subțiri de nitruță de tantal cu stoichiometrii și structuri diferite, după cum se va vedea în continuare. Procesarea termică rapidă constă în depunerea straturilor de tantal cu ajutorul evaporării cu fascicul electronic și nitruțarea ulterioară a probelor în atmosferă de amoniac și/sau azot.

Discutând despre metodele de obținere a straturilor subțiri de tip oxinitruță de tantal, se pot

ammonia and/or nitrogen atmosphere.

Discussing about the preparation methods of tantalum oxynitride thin solid films, we can find in the literature details about the deposition using the magnetron sputtering technique, albeit with several differences. For example, in the work presented by Le Dreo et al., the N<sub>2</sub> supply was kept constant while the O<sub>2</sub> introduction was turned on and off by a flow-meter controlled valve [56], while Banakh et al. controlled the deposition process by shifting the flow of reactive gases (increasing one reactive gas flow while reducing the other reactive gas flow) for each deposition, resulting in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flow ratios between 0.08 and 1.33 [57]. Another approach was chosen by Dabirian et al. Firstly the tantalum samples were fabricated by DC sputtering under an argon plasma atmosphere ( $3 \times 10^{-3}$  mbar) at a substrate temperature of 400 °C. A 5 nm Ti adhesion layer was deposited first, followed by a 60 nm Ta film. After deposition, the samples were oxidized for 5 hours at 650 °C in air. This resulted in thin films of tantalum oxide on titanium oxide, with a total thickness of 160 nm. After this stage a period of nitridation was performed in a furnace with a fused silica reactor tube [52].

## 2.2. Structure and properties

*Tantalum.* Figure 1 represents a typical XRD pattern of sputtered tantalum thin films. The influence of a particular process parameter is also shown, namely the variation of the sputtering power. One can observe that for the sample sputtered with a 25 W power, two distinct peaks, with  $2\theta$  positions at 33.5° and 38.2°, are identified as (200) and (202) peaks for the  $\beta$  phase of tantalum, respectively. While increasing the sputtering power to 60 W, besides the two strongest reflections with  $2\theta$  positions at approximately 33.34° and 37.34° (one should observe the slight shift of the angular position of these two peaks), several weaker peaks of  $\beta$ -Ta of (333), (225), (400), and (404) appear. With a further increase of sputtering power to 100W, the intensities of  $\beta$ -Ta of (333), (225), (400), and (404) increase significantly. However, there seem to be significant changes in the absolute intensity of the two strongest reflections of  $\beta$ -Ta of (200) and (202) for the three samples sputtered with different sputtering powers. At low sputtering power of 25 W, the strongest reflection is that from (200) planes of the tetragonal  $\beta$ -Ta phase. At high sputtering power of 100 W, however, the (202) reflection is the strongest [1]. This example intends to show the influence of this

găsi în literatura de specialitate detalii legate de obținerea prin pulverizare în regim magnetron, cu diferențe diverse între procedee. Spre exemplu, în lucrarea prezentată de către Le Dreo ș.a., debitul de azot a fost menținut constant în timp ce introducerea oxigenului a fost reglată de o supapă controlată de un debitmetru, după un model ON-OFF [56], în timp ce Banakh raportează controlul procesului de depunere prin modificarea debitelor gazelor reactive prin creșterea debitului unuia din gaze și scăderea debitului celuilalt pentru fiecare depunere, rezultând în modificarea raportului O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> între 0,08 și 1,33 [57]. O altă abordare a fost raportată de către Dabirian ș.a. Inițial s-au produs probe de tantal obținute prin pulverizare în curent continuu în atmosferă de argon la o presiune de  $3 \times 10^{-3}$  mbar și o temperatură a substratului de 400°C. Un strat de Ti cu grosimea de 5 nm, cu rol de îmbunătățire a aderenței, a fost depus inițial, urmat de un strat de Ta cu grosimea de 60 nm. După depunere, probele au fost oxidate pe o perioadă de 5 ore la temperatura de 650 °C în aer. Au rezultat astfel probe de oxid de tantal depus pe oxid de titan, cu o grosime totală de 160 nm. După această etapă, o perioadă de niturare a fost efectuată într-un cuptor cu reactor din silică [52].

## 2.2. Structură și proprietăți

*Tantal.* Figura 1 reprezintă o difractogramă tipică a straturilor de tantal obținute prin pulverizare. Influența unui parametru al procesului de depunere este de asemenea prezentată, și anume modificarea puterii de pulverizare. Se poate observa că pentru proba pulverizată cu o putere de 25 W, sunt identificate două peak-uri cu poziția unghiulară  $2\theta$  de 33.5° și 38.2°, ca fiind peak-urile corespunzătoare orientărilor (200) și (202) pentru faza  $\beta$ -Ta. Odată cu creșterea puterii de pulverizare, până la valoarea de 60 W, pe lângă cele două reflexii puternice cu poziția unghiului  $2\theta$  la valorile 33,34°, respectiv 37,34° (a se observa modificarea unghiului acestor două peak-uri), apar alte câteva peak-uri de intensitate mai slabă, ale  $\beta$ -Ta, respectiv (333), (225), (400) și (404). Odată cu creșterea puterii la valoarea de 100 W, intensitățile peak-urilor menționate anterior cresc. Cu toate acestea, se pare că apar schimbări semnificative în ceea ce privește intensitatea celor două peak-uri pronunțate, și anume  $\beta$ -Ta (200) și (202). La puterea de pulverizare de 25 W, intensitatea cea mai mare o are planul (200) al fazei tetragonale  $\beta$ -Ta. La puterea de pulverizare de 100 W, intensitatea cea mai mare o are planul (202) [1]. Acest exemplu dorește să evidențieze influența acestui parametru asupra

particular parameter on the structural development of tantalum thin films. One might observe the fact that, independent of the sputtering power, the prevalent structure is that of the meta-stable  $\beta$ -Ta, albeit with varying orientations and peak intensities. As there will be latter seen, other structural modifications might occur, caused by the variation of processing parameters.

dezvoltării structurale a straturilor subțiri de tantal. Se poate observa că, indiferent de valoarea puterii de pulverizare, structura predominantă este cea metastabilă  $\beta$ -Ta, deși se pot observa orientări diferite ale planelor și intensități variabile ale peak-urilor de difracție. După cum se va vedea în continuare, pot apărea alte modificări structurale, cauzate de modificarea parametrilor de depunere.

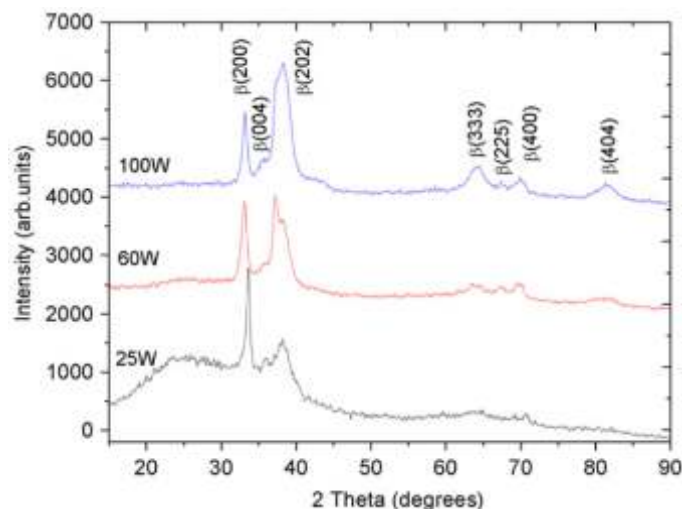


Figure 1. A typical XRD pattern for tantalum sputtered thin films, the difference between patterns residing in the sputtering power [1]

Figura 1. O difractogramă tipică a straturilor subțiri de tantal obținute prin pulverizare, diferența dintre curbe constând în puterea de pulverizare diferită [1]

As it was mentioned before, distinct from the deposition parameters, but still considered a processing event, one might submit the as deposited thin films to thermal annealing processes. Hereinafter there will be seen what influence on the structural development a thermal treatment process might have. Observing Figure 2, which represents the XRD patterns for a sputtered tantalum thin film, as deposited and thermal treated in high and low vacuum, one can see that after the annealing at 750 °C in high vacuum,  $\alpha$ -Ta peaks appear at the reflection angles of 38.48, 55.58, 69.58 and 94.98, which correspond to  $\alpha$ -Ta (110), (200), (211) and (310) respectively. Most metastable  $\beta$ -Ta transfers to stable  $\alpha$ -Ta phase after annealing in high vacuum at 750 °C, even though  $\beta$ -Ta (002), (202), (212) and (413) diffraction peaks can still be seen with decreasing intensities. However, when the tantalum thin films are annealed in low vacuum, residual oxygen in the ambient atmosphere causes oxidation on the sample surface, with two resulting observations: the phase transformation from  $\beta$ -Ta to  $\alpha$ -Ta is limited and, because of the high reactivity of the residual oxygen, the reaction between Ta and oxygen, leading to the apparition of  $Ta_2O_5$  peaks at

După cum s-a menționat anterior, structura straturilor subțiri poate fi afectată de aplicarea unor procese de recoacere. În continuare se va observa influența unui tratament termic asupra evoluției structurale. Analizând figura 2, compusă din difractogramele unor straturi de tantal depuse prin pulverizare, atât tratate termic în vid la diferite presiuni, cât și netratate, se pot distinge peak-uri de difracție caracteristice fazei  $\alpha$ -Ta în pozițiile unghiulare 38.48, 55.58, 69.58 și 94.98°, peak-uri ce corespund planelor (110), (200), (211) respectiv (310), acestea apărând după recoacerea la temperatura de 750 °C în vid înalt. Mare parte din faza  $\beta$ -Ta se transformă în faza stabilă  $\alpha$ -Ta ca urmare a tratamentului în vid înalt la temperatura de 750 °C, chiar dacă pe difractogramă se mai observă peak-uri cu intensitate scăzută, caracteristice fazei  $\beta$ -Ta pentru planele (002), (202), (212) și (413). Când straturile subțiri sunt tratate termic în vid scăzut, oxigenul rezidual din cuptorul de tratament cauzează oxidarea suprafeței probelor, cu două rezultate notabile: transformarea de fază  $\beta$ -Ta spre  $\alpha$ -Ta este limitată, iar datorită reactivității ridicate a oxigenului, se produce reacția dintre Ta și oxigen, care cauzează apariția peak-urilor de difracție

52.88 and 59.68 degrees [4].

In the literature there can be found proposed hypotheses as to why the  $\alpha$ -Ta and  $\beta$ -Ta phases form and what mechanisms cause an irreversible  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation. Some of these hypotheses include the role of temperature [6], residual stress [7], coating thickness [2, 8], ion bombardment [9, 10, 11], seed layer [12], and oxygen content [13, 14], or a sum of factors like temperature, ion bombardment, and oxygen presence. The particular details regarding these hypotheses will not be dealt with, but the importance of the structural analysis must be underlined, because, as it was mentioned before, these two phases, the stable  $\alpha$ -Ta phase and the metastable  $\beta$ -Ta phase, are characterized by very different properties and the fact that in general  $\alpha$ -tantalum coatings are difficult to deposit without the assistance of substrate heating or post-annealing treatments. Alpha-tantalum is the phase commonly found in bulk tantalum, which exhibits good ductility, high melting temperature ( $T_{\text{melting}} = 2995$  °C), good mechanical properties (Hardness = 8 – 12 GPa), and low resistivity (15 – 80  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ).  $\beta$ -tantalum has high resistivity (150 – 200  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), it is brittle (Hardness = 18 – 20 GPa) and is thermally unstable at temperatures above  $\sim 749$  °C because of the  $\beta \rightarrow \alpha$  phase change, which translates to mechanical and thermal properties that are not as advantageous as the  $\alpha$  phase.

caracteristic fazei  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  în pozițiile unghiulare 52.88 respectiv 59.68° [4].

În literatura de specialitate se pot găsi ipoteze propuse pentru a explica apariția fazelor  $\alpha$ -Ta și  $\beta$ -Ta și ce mecanisme cauzează transformarea de fază ireversibilă  $\beta \rightarrow \alpha$ . Aceste ipoteze includ rolul temperaturii [6], a tensiunilor remanente [7], grosimea de strat [2, 8], bombardamentul ionic [9-11], prezența factorilor favorabili germinării [12], conținutul de oxigen [13, 14], sau o sumă de mai mulți factori ca temperatura, bombardamentul ionic sau prezența oxigenului. Detaliile acestor ipoteze nu vor fi dezvoltate, dar se dorește o evidențiere a importanței analizei structurale, deoarece, așa cum s-a menționat anterior, aceste două faze, stabilă  $\alpha$ -Ta și metastabilă  $\beta$ -Ta, sunt caracterizate de proprietăți diferite și faptul că în general straturile pe bază de fază  $\alpha$ -Ta sunt dificil de obținut fără a implica încălzirea substratului sau recoaceri ulterioare depunerii. Faza  $\alpha$ -Ta este cea întâlnită în cazul tantalului masiv, caracterizat de ductilitate bună, temperatură ridicată de topire ( $T_{\text{topire}} = 2995$  °C), proprietăți mecanice bune (duritate = 8-12 Gpa), rezistivitate electrică scăzută (15-80  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). Faza metastabilă  $\beta$ -Ta este caracterizată de rezistivitate electrică mai ridicată (150-200  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), este fragilă (duritate = 18-20 Gpa) și este instabilă termic la temperaturi peste  $\sim 749$  °C, datorită transformării de fază  $\beta \rightarrow \alpha$ , observații ce se traduc prin proprietăți mecanice și termice care nu sunt foarte avantajoase față de faza  $\alpha$ -Ta.

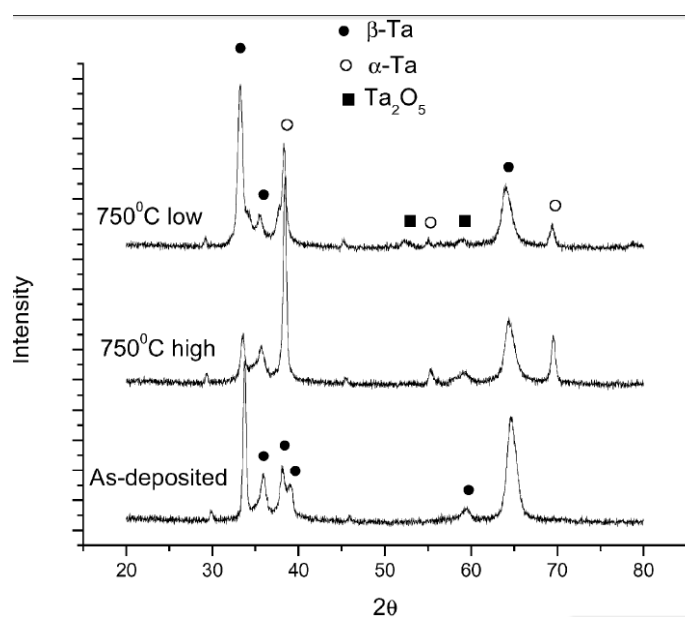


Figure 2. The influence on structural development of thermal annealings applied in high and low vacuum on sputtered tantalum thin films [4]

Figura 2. Influența recoacerilor aplicate în vid înalt și scăzut asupra dezvoltării structurale a straturilor subțiri de tantal [4]



*Tantalum oxide films.* As mentioned previously, many Ta-O phases were reported:  $TaO_x$ ,  $TaO_y$ ,  $TaO_z$ ,  $TaO_u$ ,  $\alpha_1Ta_{16}O$ ,  $Ta_{12}O$ ,  $\alpha_1Ta_4O$ ,  $\alpha_2Ta_4O$ ,  $\alpha_2Ta_2O$ ,  $TaO$ ,  $Ta_2O_3$ ,  $TaO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Ta_3O_9$ , among others.  $Ta_2O_5$  (tantalum pentoxide) is the only well-established equilibrium phase. None of the other oxides have been isolated in pure form, and the reported methods of their synthesis have generally poor reproducibility. The oxides other than  $Ta_2O_5$  probably form by kinetically influenced transformations and are stabilized either under thin film conditions or by the presence of impurities [35]. Figure 3 shows a set of typical XRD patterns of tantalum pentoxide thin films as deposited and annealed at different temperatures, in this case deposited using the PLD (Pulsed Laser Deposition) technique, as presented by Xiliang He et al. [32]. As can be seen from the spectral curves, the film as-deposited and annealed below 600 °C has the same pattern of XRD spectrum. It is composed of a diffuse-scattering curve, with poorly-defined broad bands. Such a profile illustrates an amorphous structure. When the annealing temperature is set to 700 °C, the annealed  $Ta_2O_5$  film displays a polycrystalline structure with several diffraction peaks. In this particular case it was identified to be orthorhombic structure documented by the orientations defined by the Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) data.

*Straturi de tip oxid de tantal.* După cum s-a menționat anterior, multe faze de tip oxid de tantal au fost prezentate în literatură, dintre care amintim:  $TaO_x$ ,  $TaO_y$ ,  $TaO_z$ ,  $TaO_u$ ,  $\alpha_1Ta_{16}O$ ,  $Ta_{12}O$ ,  $\alpha_1Ta_4O$ ,  $\alpha_2Ta_4O$ ,  $\alpha_2Ta_2O$ ,  $TaO$ ,  $Ta_2O_3$ ,  $TaO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Ta_3O_9$ , printre altele. Pentaoxidul de tantal pare a fi singura fază stabilă de echilibru. Celelalte faze de tip oxid nu au fost izolate în formă pură și metodele prezentate în literatură legate de obținerea acestora au în general reproductibilitate scăzută. Oxizii, alții decât pentaoxidul de tantal, par a se forma prin transformări influențate cinetic și sunt stabilizați sub formă de straturi subțiri sau datorită prezenței impurităților [35]. Figura 3 prezintă un set tipic de difractograme pentru pentaoxidul de tantal sub formă de straturi subțiri, atât supuse unui tratament termic de recoacere la diferite temperaturi, cât și netratate. În acest caz straturile au fost obținute prin depunere cu ajutorul unui fascicul laser pulsatoriu (PLD), după lucrarea prezentată de către Xiliang He și echipa [32]. După cum se poate observa, straturile depuse și tratate sub temperatura de 600 °C prezintă același tip de curbă de difracție, caracterizată de peak-uri foarte largi, nedefinite. Acest tip de profil este caracteristic materialelor amorphe. În momentul în care temperatura de recoacere este reglată la valoarea de 700 °C, probele prezintă o structură policristalină cu mai multe peak-uri de difracție. În acest caz particular, fazele au fost identificate ca fiind  $Ta_2O_5$  ortorombic, în concordanță cu informațiile JCPDS.

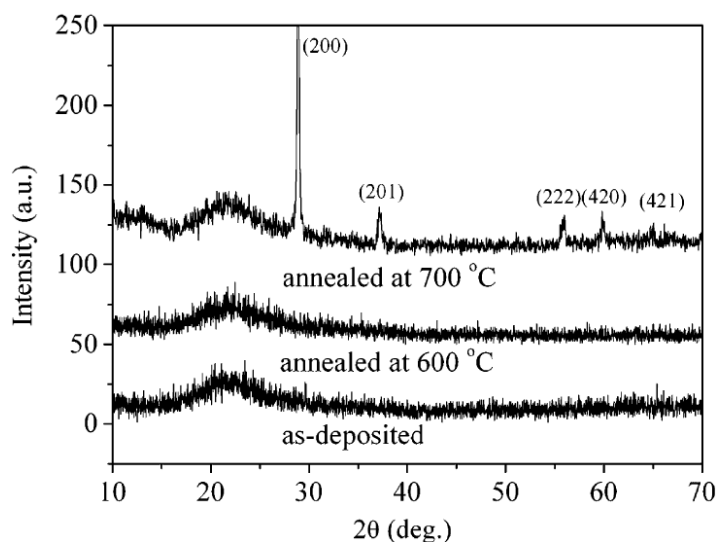


Figure 3. Typical XRD patterns of  $Ta_2O_5$  films, prepared by PLD (Pulsed Laser Deposition) method: as-deposited and annealed at 600 °C and 700 °C [32]

Figura 3. Difractograme tipice straturilor  $Ta_2O_5$ , obținute prin PLD (Pulsed Laser Deposition) tratate termic la 600 °C, respectiv 700 °C, cât și netratate [32]

One can notice that when deposited at temperatures below 650°C, the tantalum pentoxide

Se poate observa că straturile depuse la temperaturi sub valoarea de 650 °C sunt amorphe.

film is amorphous. Crystalline tantalum pentoxide presents principally two phases: an orthorhombic phase and a hexagonal phase. The orthorhombic structure can be divided into two forms, with a reversible transition occurring at about 1360 °C: a high-temperature form [33] and a low-temperature form which is called L-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [34]. The lattice parameters for orthorhombic-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are  $a = 6.198 \text{ \AA}$ ,  $b = 40.290 \text{ \AA}$  and  $c = 3.888 \text{ \AA}$ . For the hexagonal phase, the lattice parameters are  $a = 3.62 \text{ \AA}$  and  $c = 3.87 \text{ \AA}$ . These structural changes, which arise mainly because of the processing temperature, influence the subsequent properties of the tantalum pentoxide film, independent on the deposition technique used. Hence, due to grain boundaries, leakage current densities may increase. Moreover, the dielectric constant can vary following the crystal orientation since the crystalline phase exhibits an anisotropic character [31].

*Tantalum nitride films.* Tantalum nitride deviations from stoichiometry are common. Consequently, the properties of TaN thin films are extremely sensitive to the film's microstructure and growth morphology as well as to deviations from stoichiometry. There can be found several tantalum nitride phases in the literature, TaN<sub>0.05</sub>, Ta<sub>2</sub>N, TaN<sub>0.8-0.9</sub>, and TaN [50],  $\epsilon$ -TaN,  $\theta$ -TaN and  $\delta$ -TaN [51], Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [49], among others. The stable phases of tantalum nitride with a stoichiometry close to the 1:1, are, according to Lianyun Liu et al. [51], the hexagonal  $\epsilon$ -TaN in CoSn-structure, hexagonal  $\theta$ -TaN in WC-structure type and cubic  $\delta$ -TaN in NaCl-structure type, while for other stoichiometries there are three stable phases—namely, Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>; the rest being metastable. The electronic properties range from strongly metallic (Ta<sub>2</sub>N), to more resistive (Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>) and finally to insulating (Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) [49]. Figure 4 intends to show the difficulty and complexity of the tantalum nitride system, due to its numerous possible phases.

One can observe the formation of the  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>N phase from 600 °C upwards, and reflections of this phase become more intense at higher temperatures (800 °C). After RTP (Rapid thermal processing) at 900 °C in NH<sub>3</sub>, reflections of TaN<sub>0.8</sub> appear in addition to those of Ta<sub>2</sub>N. The presence of three different nitride phases can be observed after the period of nitridation during RTP at 1000 °C in NH<sub>3</sub>: TaN<sub>0.8</sub>, TaN and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. The orthorhombic nitride phase Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> is the most nitrogen rich phase of tantalum with multiple reflections.

Pentaoxidul de tantal cristalinel prezintă două faze principale: o fază ortorombică și una hexagonală. Structura hexagonală poate la rândul său să fie împărțită în două forme, datorită unei transformări reversibile la temperatura de 1360 °C: o formă caracteristică temperaturii înalte [33] și una caracteristică temperaturii joase, numită L-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [34]. Parametrii de rețea pentru faza ortorombică sunt  $a = 6.198 \text{ \AA}$ ,  $b = 40.290 \text{ \AA}$  și  $c = 3.888 \text{ \AA}$ . Pentru cea hexagonală, parametrii de rețea sunt  $a = 3.62 \text{ \AA}$  și  $c = 3.87 \text{ \AA}$ . Aceste modificări structurale, care apar în principal datorită temperaturii de procesare, influențează proprietățile straturilor de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indiferent de metoda de depunere aleasă. În plus, datorită apariției limitelor de grăunți, proprietățile electrice pot fi afectate, constanta dielectrică putând varia în funcție de orientarea cristalografică [31].

*Straturi de nitrură de tantal.* Deviațiile de stoichiometrie în cazul nitrurilor de tantal sunt comune. În consecință, proprietățile straturilor de tip nitrură de tantal sunt extrem de sensibile datorită microstructurii stratului și a morfologiei, cât și a deviațiilor de la stoichiometrie. În literatura de specialitate se pot găsi referiri la diferite faze din sistemul Ta<sub>x</sub>N<sub>y</sub>: TaN<sub>0.05</sub>, Ta<sub>2</sub>N, TaN<sub>0.8-0.9</sub> și TaN [50],  $\epsilon$ -TaN,  $\theta$ -TaN și  $\delta$ -TaN [51], Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> și Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [49], printre altele. Fazele stabile ale nitrurii de tantal cu o stoichiometrie apropiată de 1:1 sunt, conform lui Lianyun Liu și echipa [51] faza hexagonală  $\epsilon$ -TaN în structură de tip CoSn, faza hexagonală  $\theta$ -Ta în structură de tip WC și faza cubică  $\delta$ -Ta în structură de tip NaCl, în timp ce pentru alte stoichiometrii există alte trei faze stabile, și anume Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, și Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, celelalte fiind metastabile. Proprietățile electrice se întind de la conductoare pentru Ta<sub>2</sub>N, către faze mai rezistive (Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub>) și până la faze izolatoare (Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) [49]. Figura 4 este necesară pentru prezentarea dificultății și a complexității sistemului nitrură de tantal, datorită numeroaselor faze posibile.

Se poate observa formarea fazei  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>N de la temperatura de 600 °C și peste, iar reflecțiile acestei faze devin mai intense la temperaturi mai ridicate (800 °C). După etapa de procesare termică rapidă (RTP) la temperatura de 900 °C în atmosferă de amoniac, reflecții caracteristice fazei TaN<sub>0.8</sub> își fac apariția, pe lângă cele ale Ta<sub>2</sub>N. Prezența a trei faze distincte poate fi observată după nitrurarea în timpul RTP la temperatura de 1000 °C în atmosferă de NH<sub>3</sub>: TaN<sub>0.8</sub>, TaN și Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Faza ortorombică Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> este caracterizată de conținutul cel mai mare de azot și prezintă reflecții multiple.

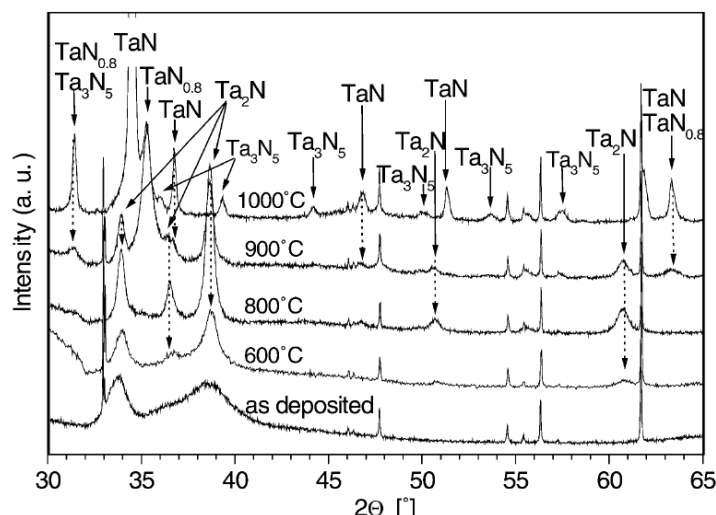


Figure 4. XRD diffraction patterns for sputtered tantalum thin films, followed by a process of nitridation in ammonia atmosphere for 60 s at various temperatures [48]  
 Figura 4. Difractograme ale straturilor subțiri de tantal, obținute prin pulverizare, urmată de un proces de nitrurare în atmosferă de amoniac pentru 60 s la diferite temperaturi [48]

*Tantalum oxynitride films.* As far as the structural development of tantalum oxynitride thin films is concerned, things get more complicated due to a greater number of possible phases present in the structure. Depending on the processing parameters one could find tantalum phases, usually  $\beta$ -Ta, tantalum oxide phases, tantalum nitride phases or tantalum oxynitride phases, with various stoichiometries, or, in some cases, even an amorphous structure [58, 59]. For exemplification Figure 5 presents the XRD patterns for tantalum oxynitride-type thin films, deposited by magnetron sputtering as presented by Venkataraj et al. [60].

*Straturi de oxinitură de tantal.* În ceea ce privește caracterizarea structurală a straturilor de tip oxinitură de tantal, lucrurile se complică datorită unui număr mai mare de faze posibile ce pot apărea în structură. În funcție de parametrii de procesare, se pot obține faze ale tantalului, de regulă  $\beta$ -Ta, faze ale oxidului de tantal, faze ale nitrurii de tantal sau ale oxiniturii de tantal, cu diferite stochiometrii sau în alte cazuri, chiar o structură amorfă [58, 59]. Pentru exemplificare, figura 5 prezintă difractogramele unor straturi de tip oxinitură de tantal, obținute prin pulverizare în regim magnetron, prezentate de Venkataraj și colegii. [60].

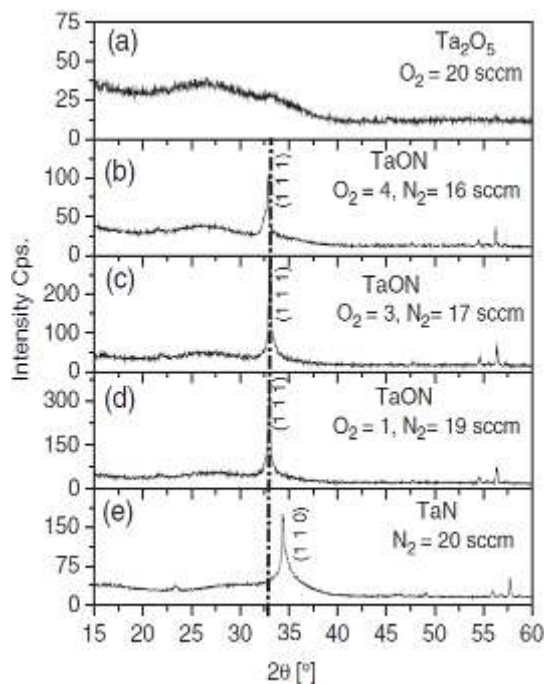


Figure 5. X-ray diffraction pattern of tantalum oxynitride thin films prepared at different  $O_2/N_2$  flow rates. Crystalline TaON peaks are observed at and above 80 % of  $N_2$  flow. At 100 %  $N_2$  flow, TaN peaks are observed [60]  
 Figura 5. Difractogramele straturilor subțiri de tip oxinitură de tantal, obținute cu diferite valori ale raportului debitelor  $O_2/N_2$ . Peak-uri reprezentând faze cristaline ale TaON sunt observate pentru debite ale  $N_2$  peste 80 %. La un debit de  $N_2$  de 100 %, se observă peak-uri ale TaN [60]

The XRD measurements reveal that pure tantalum oxide films are amorphous. Upon increasing the nitrogen fraction in the reactive gas mixture there is no change in the amorphous structure of these films prepared as long as we maintain the N<sub>2</sub> flow below 16 sccm. For the films prepared at 80 % of N<sub>2</sub> flow (16 sccm) in the reactive gas mixture crystalline TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> peaks with hexagonal structure have been observed, and hence a transition from an amorphous structure to a crystalline structure proceeds, upon the start of the incorporation of nitrogen into the films. Adding further nitrogen to the reactive gas mixture, i.e., increasing the N<sub>2</sub> flow leads to grain growth as is evidenced from the intensity increase of the (111) peak.

### 3. Conclusion

A review of the available scientific literature has been made, dealing with tantalum based thin films, namely tantalum, tantalum oxide, tantalum nitride and tantalum oxynitride thin solid films. Some of the applications, preparation methods, structural characterizations, followed by a few examples, have been presented with the purpose of familiarizing the reader with the complexity of these families of thin films. Tantalum based thin films can be prepared using physical vapour deposition, chemical vapour deposition, or combination methods, resulting in a myriad of structures, each with their distinct properties.

**Acknowledgement.** This paper is supported by the Sectoral Operation Programme Human Resources Development (SOP HRD), ID76945 financed from the European Social Fund and by the Romanian Government.

### References

1. Zhou, Y.M., Xie, Z., Xiao, H.N., Hu, P.F., He J. (2009) *Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering*. Vacuum, ISSN 0042-207X, Vol. 83, no. 2, p. 286-291
2. Myers, S., Lin, J., Souza, R.M., Sproul, W.D., Moore, J.J. (2013) *The  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering*. Surface & Coatings Technology ISSN: 0257-8972, vol. 214, p. 38-45
3. Grosser, M., Schmid, U. (2009) *The impact of sputter conditions on the microstructure and on the resistivity of tantalum thin films*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 517, no. 16, p. 4493-4496
4. Liu, L., Gong, H., Wang, Y., Wang, J., Wee, A.T.S., Liu, R. (2001) *Annealing effects of tantalum thin films sputtered on (001) silicon substrate*. Materials Science and Engineering C, ISSN 0928-4931, Vol. 16, no. 1-2, p. 85-89
5. Zhou, Y.M., Xie, Z., Xiao, H.N., Hu, P.F., He, J. (2011) *Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering in Ar-O<sub>2</sub> mixture*. Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, Vol. 258, no. 5, p. 1699-1703
6. Feinstein, L.G., Huttemann, R.D. (1974) *Annealing and phase stability of tantalum films sputtered in Ar-O<sub>2</sub>*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 20, no. 1, p. 103-114
7. Clevenger, L.A., Mutscheller, A., Harper, J.M.E., Cabral, C, Barmak, K. (1992) *Effect of oxygen on the thermomechanical behavior of tantalum thin films during the  $\beta$ - $\alpha$  phase transformation*. Journal of Applied Physics, ISSN 1089-7550, Vol. 72, p. 4918-4924
8. Sproul, W.D., Lin, J., Moore, J.J., Lee, S.L., Wang, J. (2010) *MPP Deposition of Thick Tantalum Coatings*. Society of Vacuum Coaters, 53rd Annual Technical Conference Proceedings, ISSN 0737-5921, p. 187-192
9. Lin, J., Moore, J.J., Sproul, W.D., Lee, S.L., Wang, J. (2010) *Effect of negative substrate bias on the structure and properties of Ta coatings deposited using modulated pulse power magnetron sputtering*. IEEE Transactions, Plasma Science, ISSN 0093-3813, Vol. 38, no. 11, p. 3071-3078

Analiza prin difracție cu raze X arată că straturile de tip oxid de tantal sunt amorfe. Odată cu creșterea fracției de azot din cadrul amestecului de gaze reactive, nu se observă modificări asupra structurii amorfe, atâta timp cât debitul de azot este menținut sub 16 sccm. Pentru straturile obținute cu debit de 80 % N<sub>2</sub> (16 sccm) în amestecul de gaze reactive se observă apariția peak-urilor caracteristice fazei hexagonale ale TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, și deci o tranziție de la structura amorfă la cea cristalină. Prin adăugarea de azot, deci creșterea debitului de azot din amestecul de gaze reactive, se cauzează o creștere a grăunților observată din creșterea intensității peak-ului (111).

### 3. Concluzii

Lucrarea reprezintă o trecere în revistă a literaturii științifice în ceea ce privește straturile subțiri pe bază de tantal, și anume cele de tantal, oxid de tantal, nitruură de tantal, oxinitruură de tantal. Au fost prezentate o parte din aplicațiile, metodele de obținere, structurile întâlnite, urmate de câteva exemple, cu scopul familiarizării cititorului în ceea ce privește complexitatea acestor sisteme de straturi subțiri. Straturile subțiri pe bază de tantal pot fi obținute prin depunere fizică din stare de vapori, depunere chimică din stare de vapori sau combinații ale acestora, rezultând într-o multitudine de structuri, fiecare cu proprietăți caracteristice.

10. Klaver, P., Thijsse, B. (2002) *Thin Ta films: growth, stability, and diffusion studied by molecular-dynamics simulations*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 413, no. 1-2, p. 110-120
11. Ino, K., Shinohara, T., Ushiki, T., Ohmi, T. (1997) *Ion energy, ion flux, and ion species effects on crystallographic and electrical properties of sputter-deposited Ta thin films*. Journal of Vacuum Science & Technology A, ISSN 1520-8559, Vol. 15, no. 5, p. 2627-2635
12. Hoogeveen, R., Moske, M., Geisler, H., Samwer, K. (1996) *Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and Ta/Cu multilayers*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 275, no. 1-2, p. 203-206
13. Knepper, R., Stevens, P., Baker S.P. (2006). *Effect of oxygen on the thermomechanical behavior of tantalum thin films during the  $\beta$ - $\alpha$  phase transformation*. Journal of Applied Physics, ISSN 1089-7550, Vol. 100, no. 12, p.123-133
14. Ling, L., Wang, Y., Gong, H. (2001) *Annealing effects of tantalum films on Si and SiO<sub>2</sub>/Si substrates in various vacuums*. Journal of Applied Physics, ISSN 1089-7550, Vol. 90, no. 1, p. 416-421
15. Yang, W.M., Liu, Y.W., Zhang, Q., Leng, Y.X., Zhou, H.F., Yang, P., Chen, J.Y., Huang, N. (2007) *Biomedical response of tantalum oxide films deposited by DC reactive unbalanced magnetron sputtering*. Surface & Coatings Technology, ISSN 0257-8972, Vol. 201, no. 19-20, p. 8062-8065
16. Jagadeesh Chandra, S.V., Uthanna, S., Mohan Rao, G. (2008) *Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of dc magnetron sputtered tantalum oxide films*. Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, Vol. 254, no. 7, p. 1953-1960
17. Wei, A.X., Ge, Z.X., Zhao, X.H., Liu, J., Zhao, Y. (2011) *Electrical and optical properties of tantalum oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering*. Journal of Alloys and Compounds, ISSN: 0925-8388, Vol. 509, no. 41, p. 9758- 9763
18. Jagadeesh Kumar, K., Ravi Chandra Raju, N., Subrahmanyam, A. (2011) *Properties of pulsed reactive DC magnetron sputtered tantalum oxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for photocatalysis*. Surface & Coatings Technology, ISSN 0257-8972, Vol. 205, Supplement 2, S261-S264
19. Atanassova, E., Spassov, D. (1998) *X-ray photoelectron spectroscopy of thermal thin Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films on Si*. Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, Vol. 135, no. 1-4, p. 71-82
20. Imai, Y., Watanabe, A., Mukaida, M., Osato, K., Tsunoda, T., Kameyama, T., Fukuda, K. (1995) *Stoichiometry of tantalum oxide films prepared by KrF excimer laser-induced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 261, no. 1-2, p. 76-82
21. Todorova, Z., Donkov, N., Ristic, Z., Bundaleski, N., Petrovic, S., Petkov, M. (2006) *Electrical and optical characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited by electron-beam vapor deposition*. Plasma Processes & Polymers, ISSN 1612-8869, Vol. 3, no. 2, p. 174-178
22. Sobahan, K.M.A., Park Y.J., Hwangbo, K.C. (2009) *Effect of deposition angle on the optical and the structural properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films fabricated by using glancing angle deposition*. Journal of the Korean Physical Society, ISSN: 1976-8524, Vol. 55, no. 3, p. 1272-1277
23. Atanassova, E., Aygun, G., Turan, R., Babeva, Tz. (2006) *Structural and optical characteristics of tantalum oxide grown by pulsed Nd:YAG laser oxidation*. Journal of Vacuum Science & Technology A, ISSN 1520-8559, Vol. 24, no. 2, p. 206-212
24. Hermann Jr., W.C. (1981) *E-beam deposition characteristics of reactively evaporated Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for optical interference coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology, ISSN 0022-5355, Vol. 18, no. 3, p. 1303-1306
25. Ono, T., Kato, K., Toyota, H., Fukuda, Y., Jin, Y. (2006) *Characterization of metal insulator metal electrical properties of electron cyclotron resonance plasma deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Japanese Journal of Applied Physics, ISSN 1347-4065, Vol. 45, no. 9B, p. 7345-7350
26. Jagadeesh Chandra, S.V., Choi, C-J., Uthanna, S., Mohan Rao, G. (2010) *Structural and electrical properties of radio frequency magnetron sputtered tantalum oxide films: Influence of post-deposition annealing*. Materials Science in Semiconductor Processing, ISSN: 1369-8001, Vol. 13, no. 4, p. 245-251
27. Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G. (1997) *Optical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited using the spin coating process*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 295, no. 1-2, p. 11-15
28. Tepehana, F.Z., Ghodsi, F.E., Ozerb, N., Tepehan, G.G. (1999) *Optical properties of sol-gel dip-coated Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films for electrochromic applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, ISSN: 0927-0248, Vol. 59, no. 3, p. 265-275
29. Yoon, S.G., Kim, H.K., Kim, M.J., Lee, H.M., Yoon, D.H (2005) *Effect of substrate temperature on surface roughness and optical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> using ion-beam sputtering*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 475, no. 1-2, p. 239-242
30. Lee, C.C., Jan, D.J. (2005) *Optical properties and deposition rate of sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films deposited by ion-beam oxidation*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 483, no. 1-2, p. 130-135
31. Chaneliere, C., Autran, J.L., Devine, R.A.B., Balland, B. (1988) *Tantalum pentoxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for advanced dielectric applications*. Materials Science and Engineering R (Reports), ISSN: 0927-796X, Vol. 22, no. 6, p. 269-322
32. He, X., Wu, J., Li, X., Gao, X., Gan, X., Zhao, L. (2009) *Effects of the post-annealing ambience on the microstructure and optical properties of tantalum oxide films prepared by pulsed laser deposition*. Journal of Alloys and Compounds, ISSN: 0925-8388, Vol. 478, no. 1-2, p. 453-457
33. Lagergren, S., Magneli, A. (1952) *On the Tantalum - Oxygen System*. Acta Chemica Scandinavica, ISSN 0904-213X, Vol. 6, p. 444-446
34. Stephenson, N.C., Roth, R.S. (1971) *Structural systematics in the binary system Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>. V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Acta Crystallographica Section B, ISSN: 1600-5740, Vol. 27, no. 5, p. 1037-1044
35. Garg, S.P., Krishnamurthy, N., Awasthi, A. (1996) *The O-Ta (Oxygen-Tantalum) System*. Journal of Phase Equilibria, ISSN 1054-9714, Vol. 17, no. 1, p. 63-77
36. Westergard, R., Bromark, M., Larsson, M., Hedenqvist, P., Hogmark, S. (1997) *Mechanical and tribological characterization of DC magnetron sputtered tantalum nitride thin films*. Surface and Coatings Technology, ISSN: 0257-8972, Vol. 97, no. 1-3, p. 779-784

37. Kim, S.K., Cha, B.C. (2005) *Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 475, no. 1-2, p. 202-207
38. Shibata, S., Murasugi, K., Kaminishi, K. (1976) *New type thermal printing head using thin film*. IEEE Transactions, Parts, Hybrids & Packaging, ISSN 0361-1000, Vol. 12, no. 3, p. 223-230
39. Sun, X., Kolawa, E., Chen J.-S., Reid, J.S., Nicolet, M.A. (1993) *Properties of reactively sputter-deposited Ta-N thin films*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 236, no. 1-2, p. 347-351
40. Aryasomayajula, A., Valleti, K., Aryasomayajula, S., Bhat, D.G. (2006) *Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tribological applications*. Surface & Coatings Technology, ISSN: 0257-8972, Vol. 201, no. 7, p. 4401-4405
41. Bleau, J.E., Carmalt, C.J., O'Neill, S.A., Parkin, I.P., White, A.J.P., Williams, D.J. (2005) *Molecular precursors for the CVD of niobium and tantalum nitride*. Polyhedron, ISSN: 0277-5387, Vol. 24, no. 3, p. 463-468
42. Lemberger, M., Thiemann, S., Baunemann, A., Parala, H., Fischer, R.A., Hinz, J., Bauer, A.J., Ryssel, J. (2007) *MOCVD of tantalum nitride thin films from TBEMT single source precursor as metal electrodes in CMOS applications*. Surface and Coatings Technology, ISSN: 0257-8972, Vol. 201, no. 22-23, p. 9154-9158
43. Tsai, M.H., Sun, S.C., Lee, C.P., Chiu, H.T., Tsai, C.E., Chuang, S.H., Wu, S.C. (1995) *Metal-organic chemical vapor deposition of tantalum nitride barrier layers for ULSI applications*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, Vol. 270, no. 1-2, p. 531-536
44. Kafizas, A., Carmalt, C.J., Parkin, I.P. (2013) *CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides*. Coordination Chemistry Reviews, ISSN 0010-8545, Vol. 257, no. 13-14, p. 2073-2119
45. Cuong, N.D., Kim, D.-J., Kang, B.-D., Yoon, S.-G. (2006) *Structural and electrical characterization of tantalum nitride thin film resistors deposited on AlN substrates for  $\pi$ -type attenuator applications*. Materials Science and Engineering B, ISSN: 0921-5107, Vol. 135, no. 2, p. 162-165
46. Lee, W.H., Lin, J.C., Lee, C. (2001) *Characterization of tantalum nitride films deposited by reactive sputtering of Ta in N<sub>2</sub>/Ar gas mixtures*. Materials Chemistry and Physics, ISSN: 0254-0584, Vol. 68, no. 1-3, p. 266-271
47. Kim, D., Lee, H., Kim, D., Kim, Y.K. (2005) *Electrical and mechanical properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive sputtering*. Journal of Crystal Growth, ISSN: 0022-0248, Vol. 283, no. 3-4, p. 404-408
48. Angelkort, C., Berendes, A., Lewalter, H., Bock, W., Kolbesen, B.O. (2003) *Formation of tantalum nitride films by rapid thermal processing*. Thin Solid Films, ISSN: 0040-6090, Vol. 437, no. 1-2, p. 108-115
49. Stampfl, C., Freeman, A.J. (2005) *Stable and metastable structures of the multiphase tantalum nitride system*. Physical Review B, ISSN 1550-235x, Vol. 71, no. 2, p. 024111
50. Swisher, J.H., Read, M. H. (1972) *Thermodynamic properties and electrical conductivity of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and TaON*. Metallurgical Transactions, ISSN 1543-1916, Vol. 3, no. 2, p. 493-498
51. Liu, L., Huang, K., Hou, J., Zhu, H. (2012) *Structure refinement for tantalum nitrides nanocrystals with various morphologies*. Materials Research Bulletin, ISSN: 0025-5408, Vol. 47, no. 7, p. 1630-1635
52. Dabirian, A., Spijker, H.v., Krol, R.v. (2012) *Wet ammonia synthesis of semiconducting N:Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and  $\beta$ -TaON films for photoanode applications*. Energy Procedia, ISSN: 1876-6102, Vol. 22, p. 15-22
53. Leroy, C.M., Sanjines, R., Sivula, K., Cornuz, M., Xanthopoulos, N., Laporte, V., Gratzel, M. (2012) *TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> sputtered photoanodes for solar water splitting*. Energy Procedia, ISSN: 1876-6102, Vol. 22, p. 119-126
54. Du, Y., Zhao, L., Chang, Y., Su, Y. (2012) *Tantalum (oxy)nitrides nanotube arrays for the degradation of atrazine in Vis-Fenton-like process*. Journal of Hazardous Materials, ISSN: 0304-3894, Vol. 225-226, p. 21-27
55. Hara, M., Hitoki, G., Takata, T., Kondo, J.N., Kobayashi, H., Domen, K. (2003) *TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as new visible light driven photocatalysts*. Catalysis Today, ISSN: 0920-5861, Vol.78, no.1-4, p.555-560
56. Le Dréo, H., Banakh, H., Keppner, H., Steinmann, P.A., Briand, D., de Rooij, N.F. (2006) *Optical, electrical and mechanical properties of the tantalum oxynitride thinfilms deposited by pulsing reactive gas sputtering*. Thin Solid Films, ISSN: 0040-6090, Vol. 515, no. 3, p. 952-956
57. Banakh, O., Steinmann, P.A., Dumitrescu-Bufoarn, L. (2006) *Optical and mechanical properties of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering*. Thin Solid Films, ISSN: 0040-6090, Vol. 513, no. 1-2, p. 136-141
58. Chung, C.K., Chen, T.S., Chang, N.W. (2011) *Effect of reactive gases flow ratios on the microstructure and electrical resistivity of Ta-N-O thin films by reactive co-sputtering*. Thin Solid Films, ISSN: 0040-6090, Vol. 519, no. 15, p. 5099-5102
59. Ayerdi, I., Castaño, E., García-Alonso, A., Gracia, F.J. (1995) *Characterization of tantalum oxynitride thin films as high-temperature strain gauges*. Sensors and Actuators A, ISSN: 0924-4247, Vol. 46, no. 1-3, p. 218-221
60. Venkataraj, S., Kittur, H., Drese, R., Wuttig, M. (2006) *Multi-technique characterization of tantalum oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering*. Thin Solid Films, ISSN: 0040-6090, Vol. 514, no. 1-2, p. 1-9

Received in April 2013

Lucrare primită în Aprilie 2013