

05:06;12

Исследование слоев нанокompозита пористый кремний—оксид олова с помощью метода спектральной эллипсометрии

© В.В. Болотов, Н.А. Давлеткильдеев, А.А. Коротенко, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин

Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
644018 Омск, Россия
e-mail: nadim@obisp.oscsbras.ru

(Поступило в Редакцию 6 октября 2010 г. В окончательной редакции 4 марта 2011 г.)

С помощью метода спектральной эллипсометрии исследовано послойное распределение компонентов в нанокompозите пористый кремний—оксид олова, полученном тремя методами: химического парофазного осаждения, молекулярного наслаивания и магнетронного распыления. Показано, что в нанокompозитах, сформированных данными методами, SnO_x проникает на глубину более 400 nm и неравномерно распределяется по толщине пористого слоя. Наибольшей глубиной проникновения и однородностью послойного распределения SnO_x характеризуется нанокompозит, полученный по методу магнетронного распыления с дополнительной термообработкой.

Введение

Благодаря развитой системе пор и большой удельной площади поверхности пористый кремний (*por-Si*) обладает высокой сорбционной способностью и чувствительностью по отношению к молекулам летучих веществ. По этим причинам *por-Si* является перспективным материалом, на основе которого можно создавать эффективные сенсоры для измерения химического состава и параметров газовых сред [1]. Однако при контакте с воздухом электрическая стабильность *por-Si* быстро снижается из-за интенсивного окисления стенок пор. Кроме того, чистый пористый кремний практически не обладает селективностью к тем или иным группам веществ. Существенного увеличения стабильности электрических параметров и избирательности к различным молекулам можно добиться путем создания композита на основе пористого кремния и оксидов металлов. Известно [2], что слои полупроводниковых оксидов металлов, такие как SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , ZnO и др., электрически достаточно стабильны, в то же время способность к физической адсорбции у них существенно ниже, чем у *por-Si*. Сочетание высокой сорбционной способности *por-Si* к различным молекулам с избирательностью и стабильностью электрических параметров оксидов металлов стимулирует интерес к созданию и исследованию композитов на их основе [3]. В настоящей работе исследуется нанокompозит на основе мезопористого кремния и нанокристаллического оксида олова SnO_x , полученный с помощью трех методов. Использование различных методов, а также последующая термообработка позволяют формировать композитную структуру с необходимой толщиной и стехиометрией SnO_x . Возможность формирования нанокompозита *por-Si-SnO_x* показана ранее в работах [4,5].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании методом спектральной эллипсометрии (СЭ) особенностей послойного распределения компонентов в компо-

зитной структуре *por-Si-SnO_x*, полученной по методам молекулярного наслаивания, химического парофазного осаждения и магнетронного распыления.

1. Методика эксперимента

1.1. Получение слоев пористого кремния, SnO_x и нанокompозитов на их основе

Исходные слои пористого кремния создавались анодным травлением полированных пластин монокристаллического кремния марки КДБ 0.005(111) толщиной 300 μm . Анодное травление проводилось в электролите состава $\text{HF}(42\%) : \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} (1 : 1)$. Для используемых плотности тока $j = 75 \text{ mA/cm}^2$ и времени травления 20 с пористость полученных слоев составила порядка 40%, а толщина около 1 μm .

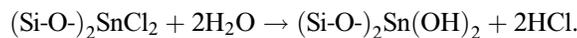
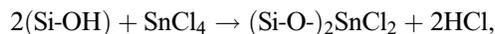
При получении SnO_x определенным методом формируется материал со своими оптическими параметрами, зависящими от структуры и степени стехиометрии оксида олова. Для определения оптических параметров материала SnO_x , образующегося при использовании определенного метода, формировались тонкие слои SnO_x на кремниевой подложке.

Формирование нанокompозита *por-Si-SnO_x* проводилось путем нанесения SnO_x на поверхность *por-Si*. Для получения слоев SnO_x и нанокompозитов *por-Si-SnO_x* использовались три различных метода.

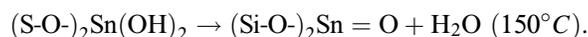
Метод молекулярного наслаивания

Формирование SnO_x на Si и нанокompозита *por-Si-SnO_x* происходило в результате химического закрепления на поверхности Si соединений четырехвалентного Sn в процессе гидролиза SnCl_4 . Кремниевая подложка и *por-Si* выдерживались в жидком безводном SnCl_4 в течение 20 мин при комнатной температуре, затем в парах кипящей воды в течение 1.5 h для удаления HCl, обра-

зующейся при гидролизе SnCl_4 . Полученные структуры сушили на воздухе в течение суток. Взаимодействие поверхностных гидроксильных групп с летучим и легко гидролизующимся SnCl_4 приводит к формированию слоя оловянной кислоты $\text{Sn}(\text{OH})_2$ на поверхности Si

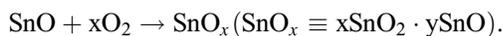
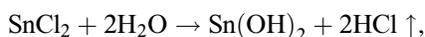
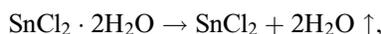


Последующий прогрев в вакууме при $T = 150^\circ\text{C}$ в течение 1 h приводит к обезвоживанию с образованием слоя, содержащего $\text{SnO}_x(\text{IV})$:



Метод химического осаждения из паровой фазы

Заключается в формировании пленки SnO_x на горячей поверхности (200°C) Si и *por*-Si за счет окисления SnO , образующегося при термическом распаде (400°C) и гидролизе $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Время нанесения составляло 5 min.

Метод магнетронного распыления

Нанесение пленок SnO_x на поверхности Si и *por*-Si проводилось распылением оловянной мишени в плазме аргона при давлении 0.8 Pa, при постоянном токе разряда 100 mA и напряжении 500 V в течение 15 min. Полученные структуры проходили дополнительную термообработку на воздухе при температуре 500°C в течение 30 min для увеличения глубины проникновения SnO_x в *por*-Si и увеличения содержания стехиометрической фазы SnO_2 .

1.2. Методика спектральной эллипсометрии

Регистрация спектров эллипсометрических углов Δ и Ψ слоев SnO_x , *por*-Si и нанокompозитов *por*-Si– SnO_x проводилась на автоматическом спектральном эллипсометре АСЭБ-10М (ИФП СО РАН, Россия) в диапазоне длин волн 350–1050 nm с разрешением 2 nm, при углах падения 55–70°С.

Определение параметров слоев (оптических параметров n и k , толщины, пористости, объемной доли компонентов) проводилось на основе решения обратной задачи эллипсометрии путем подгонки параметров физически обоснованных многослойных оптических моделей к экспериментальным эллипсометрическим спектрам. Подгонка осуществлялась по методу

Левенберга–Маркуардта до достижения во всем спектральном диапазоне минимума функции ошибки σ

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [(\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{calc}})^2 + (\Psi_{\text{exp}} - \Psi_{\text{calc}})^2], \quad (1)$$

где Δ_{calc} , Ψ_{calc} и Δ_{exp} , Ψ_{exp} — расчетные и экспериментальные значения эллипсометрических углов соответственно, m — количество точек в спектре.

Каждый слой в оптической модели задавался физической смесью компонентов с использованием бруггемановской аппроксимации эффективной среды (ВЕМА) [6]. Согласно ВЕМА, если слой представляет собой смесь нескольких компонент, то эффективный комплексный показатель преломления смеси N определяется выражением

$$\sum_j f_j \frac{N_j - N}{N_j + 2N} = 0, \quad \sum_j f_j = 1, \quad (2)$$

где $N_j = n_j - ik_j$ — комплексный показатель преломления j -й компоненты, а f_j — ее объемная доля.

Для определения дисперсии оптических параметров n и k материала SnO_x , образующегося при использовании определенного метода, проводились измерения эллипсометрических спектров тонких слоев SnO_x на кремниевой подложке. При подгонке эллипсометрических спектров слоев SnO_x спектр оптических параметров материала SnO_x рассчитывался с помощью модифицированной функции Коши, которая используется для построения спектра оптических параметров поглощающих материалов с резким краем поглощения и задается выражениями

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (3)$$

$$k = D \cdot \exp(E \cdot \lambda), \quad (4)$$

где n — показатель преломления, k — коэффициент экстинкции, λ — длина волны, A , B , C , D , E — подгоночные коэффициенты.

1.3. Методика атомно-силовой микроскопии

Для построения физически обоснованных оптических моделей слоев SnO_x использовались данные по их морфологии, полученные по методу атомно-силовой микроскопии (АСМ). Сканирование поверхности выполнялось на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме на воздухе, с использованием зондового датчика NSG10 (NT-MDT) с радиусом закругления кончика зонда 10 nm. На основе анализа АСМ-изображений определялись средний размер кристаллитов и параметры шероховатости пленки: разброс высот рельефа Z_{max} и среднеквадратичная шероховатость R_q .

2. Результаты и обсуждение

Исследование морфологии пленок SnO_x на Si по методу АСМ показало, что пленки имеют поликристаллическую структуру и отличаются размером, формой кристаллитов, а также однородностью кристаллитов по размерам. На рис. 1 в качестве примера представлено АСМ-изображение поверхности тонкой пленки SnO_x , полученной по методу парофазного осаждения. Данная пленка состоит из однородных по размерам и форме кристаллитов со средним размером 35 нм, сгруппированных в островки размером 100–120 нм (рис. 1). Пленка, полученная по методу молекулярного наслаивания, образована крупными неоднородными по форме и размерам кристаллитами, средний размер которых составляет 65 нм. Поверхность пленки, полученной по методу магнетронного распыления, равномерно покрыта мелкими однородными по размерам кристаллитами со средним размером 17 нм. Термообработка пленок, сформированных по методу магнетронного распыления, приводит к заметному увеличению размеров кристаллитов, средний размер которых достигает величины 45 нм. Пленка после термической обработки остается однородной по размерам кристаллитов.

Известно, что использование моделей эффективной среды в эллипсометрическом анализе при описании поверхностных шероховатых слоев пленок ограничено условием: размер особенностей рельефа поверхности должен быть существенно больше атомных размеров и меньше $1/10$ длины волны света, применяемого в эллипсометре [7]. Если учесть, что длина волны середины спектрального диапазона приходится на 700 нм, то в размеры кристаллитов полученных пленок укладываются в диапазон размеров особенностей рельефа, которым ограничивается применимость модели эффективной среды. Это позволяет использовать ВЕМА для описания поверхностного шероховатого слоя пленок.

В таблице приведены параметры шероховатости пленок SnO_x , полученные из анализа АСМ-изображений.

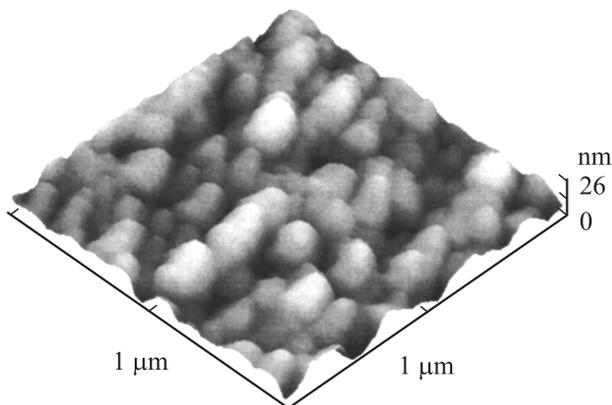


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки SnO_x на Si, полученной по методу химического парофазного осаждения.

Параметры шероховатости поверхности пленок SnO_x на Si, полученных различными методами

Параметры	Метод			
	молекулярного наслаивания	парофазного осаждения	магнетронного распыления	магнетронного распыления + термообработка
Разброс высот рельефа Z_{\max} , nm	46.4 ± 9.5	25.1 ± 4.7	$8,4 \pm 1.7$	5.8 ± 1.9
Среднеквадратичная шероховатость R_q , nm	5.6 ± 1.7	3.9 ± 0.9	0.7 ± 0.1	0.73 ± 0.2
Толщина поверхностного шероховатого слоя, nm	19.3 ± 3.6	12.3 ± 2.1	1.3 ± 0.3	1.4 ± 0.3

Данные параметры шероховатости учитывались при построении эллиптических моделей пленок SnO_x . Так, величина разброса высот рельефа Z_{\max} выбиралась в качестве начального значения для толщины поверхностного шероховатого слоя пленок SnO_x .

При проведении эллипсометрического анализа пленок SnO_x использовалась пятислойная оптическая модель „подложка Si–слой SiO_2 –объемный слой SnO_x –поверхностный шероховатый слой SnO_x –среда“. Из процедуры подгонки экспериментальных и модельных спектров эллипсометрических углов извлекались следующие параметры: толщина объемного слоя SnO_x , толщина поверхностного шероховатого слоя SnO_x и спектр оптических параметров материала SnO_x , задаваемый выражениями (3), (4). Полные толщины полученных пленок составляли от 35 до 143 нм. Толщины поверхностных шероховатых слоев пленок представлены в таблице. Сравнение значений разброса высот рельефа Z_{\max} , полученных из анализа АСМ-изображений, со значениями толщины поверхностных шероховатых слоев, полученными из эллипсометрических измерений, показывает, что для пленок с высокой шероховатостью эти величины отличаются друг от друга приблизительно в два раза. В то время как для пленок с низкой величиной шероховатости, двукратное отличие наблюдается для величин толщины поверхностного шероховатого слоя и среднеквадратичной шероховатости. Подобная зависимость для параметров шероховатости пленок SnO_x , полученных по методу магнетронного распыления, наблюдалась в работе [8].

На рис. 2 в качестве примера для демонстрации качества подгонки приведены экспериментальные и модельные спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ пленки SnO_x , полученные с помощью метода химического парофазного осаждения. Значение функции ошибки

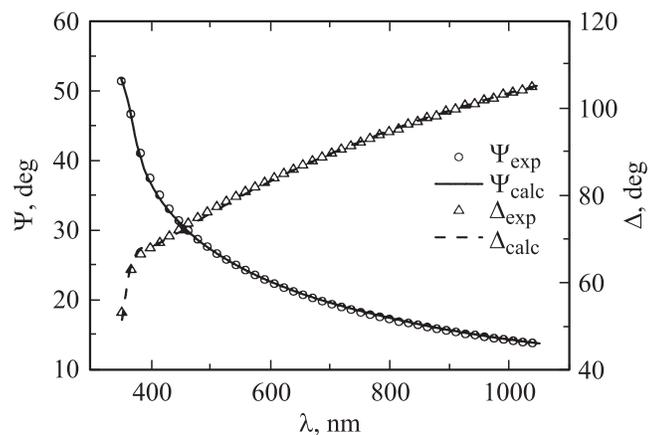


Рис. 2. Экспериментальные (Δ_{exp} , Ψ_{exp}) и модельные (Δ_{calc} , Ψ_{calc}) спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ при угле падения 70° пленки SnO_x , полученной по методу химического парофазного осаждения.

для данного спектра составило $\sigma = 0.35$. Аналогичное хорошее совпадение расчетных и экспериментальных спектров эллипсометрических углов и низкие значения функции ошибки наблюдались для пленок, полученных другими методами. Это подтверждает обоснованность применения пятислойной оптической модели для исследуемых пленок и использование модифицированной функции Коши для описания спектральных зависимостей оптических параметров n и k материала пленок.

На рис. 3 представлены спектры оптических параметров n и k всех полученных пленок. Отметим, что показатели преломления (рис. 3, *a*) пленок, полученных по методу молекулярного наплавления и парофазного осаждения, близки к значению 2, характерному для объемного SnO_x . Однако для пленок, полученных с помощью метода магнетронного напыления, значения показателя преломления являются заниженными и составляют 1.6–1.7. Вероятно, это связано с присутствием в этих пленках некоторой доли хемосорбированного или аморфного углерода. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже-спектроскопии в нанокompозитах, полученных по методу магнетронного распыления, содержание углерода достигает 26 at.%. Наличие углерода в пленках вызвано присутствием углеродосодержащих соединений в остаточной атмосфере вакуумной камеры.

Полученные спектры оптических параметров материала пленок SnO_x использовались в качестве спектров оптических параметров SnO_x при построении оптической модели нанокompозита *por*-Si– SnO_x .

На рис. 4 в качестве примера для демонстрации качества подгонки приведены экспериментальные и модельные спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ пленки нанокompозита *por*-Si– SnO_x , полученного по методу парофазного осаждения. Наблюдается достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных

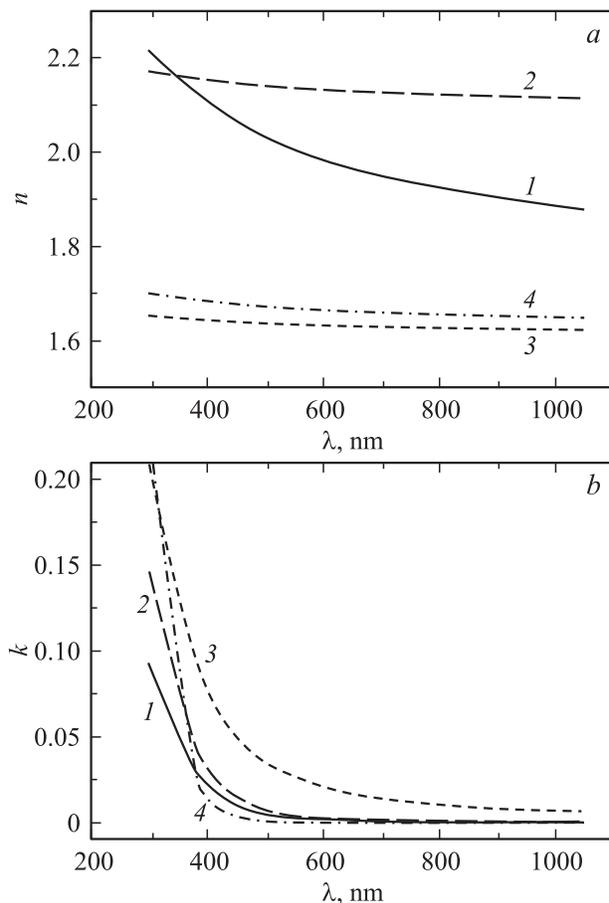


Рис. 3. Спектральные зависимости показателя преломления $n(a)$ и коэффициента экстинкции $k(b)$ материала пленок SnO_x , полученных с помощью молекулярного наплавления 1, химического парофазного осаждения 2, магнетронного распыления 3 и магнетронного распыления с последующей термообработкой 4.

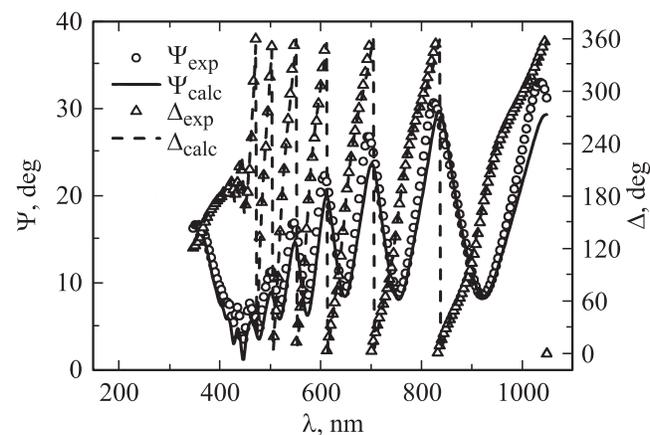


Рис. 4. Экспериментальные (Δ_{exp} , Ψ_{exp}) и модельные (Δ_{calc} , Ψ_{calc}) спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ при угле падения 70° нанокompозита *por*-Si– SnO_x , полученных по методу химического парофазного осаждения.

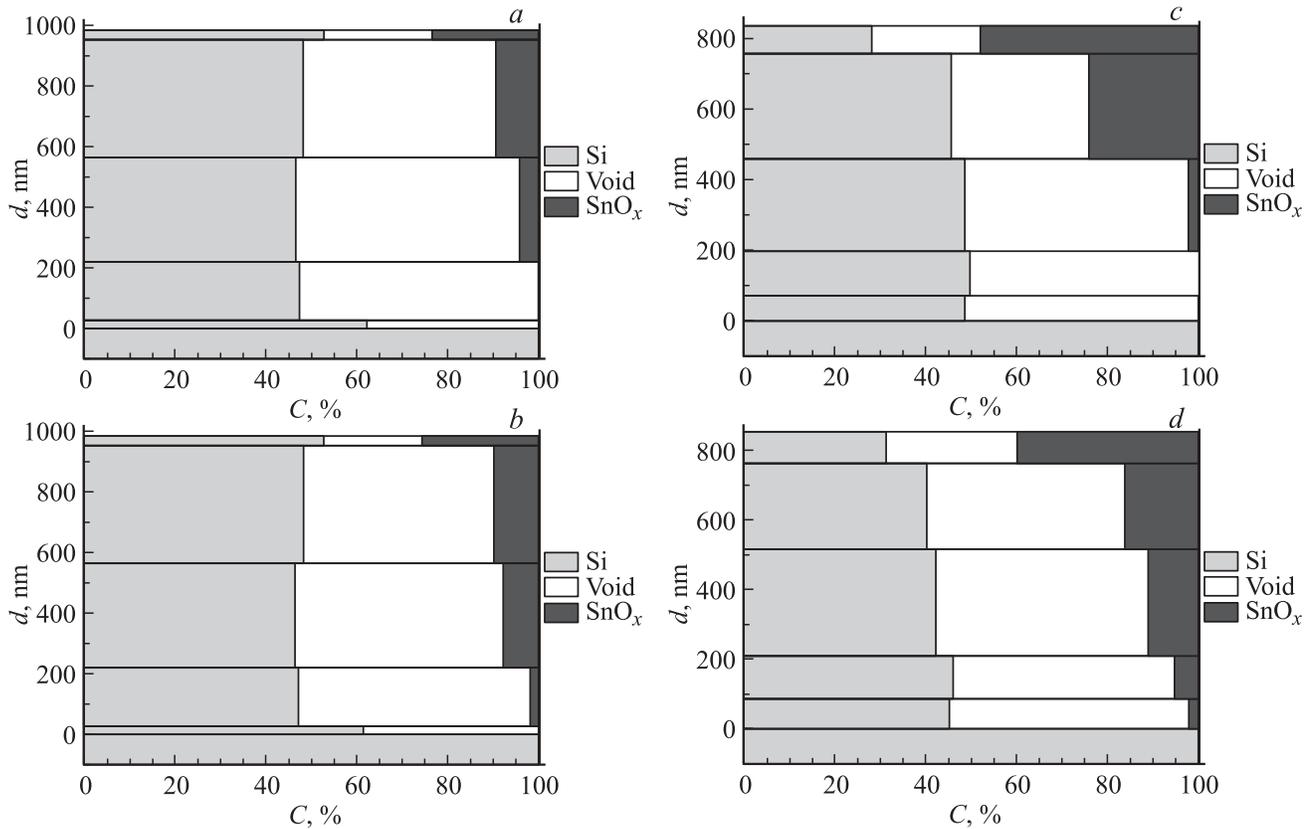


Рис. 5. Структурные модели нанокompозитов, полученных с помощью молекулярного наслаивания (а), химического парофазного осаждения (б), магнетронного распыления (с) и магнетронного напыления с последующей термообработкой (д).

спектров эллипсометрических углов. Значение функции ошибки для данного спектра составило $\sigma = 4.71$. Для эллипсометрических спектров нанокompозитов, полученных другими методами, величина ошибки не превышала 8.1.

Оптические модели нанокompозитов представляли собой семислойные структуры „подложка Si–пятислойная пленка *por*-Si–SnO_x–среда“. Каждый слой пленки моделировался физической смесью компонентов: Si, пустот, SnO_x. Процедура эллипсометрического анализа нанокompозита включала два этапа. На первом этапе измерялись спектры эллипсометрических углов исходной пленки *por*-Si, на основе анализа спектров с использованием семислойной модели определялось послойное распределение кремния и пустот. На следующем этапе измерялись спектры эллипсометрических углов нанокompозитов. Их анализ с использованием семислойной модели производился следующим образом. В качестве исходной структуры бралась полученная на первом этапе пятислойная структура пленки *por*-Si и вводился дополнительный компонент SnO_x. При подгонке в каждом из пяти слоев пленки нанокompозита фиксировалась объемная доля кремния и варьировалось соотношение между объемной долей пустот и SnO_x. Таким образом, подгоночными параметрами являлись толщина слоев и объемная доля SnO_x в слое. Погрешность определения

объемной доли SnO_x при подгонке в среднем составила 0.3 at.%.

На рис. 5 представлены структурные модели слоев полученных нанокompозитов *por*-Si–SnO_x, построенные с использованием параметров подгонки экспериментальных и модельных спектров эллипсометрических углов. Видно, что в нанокompозитах, сформированных данными методами, SnO_x проникает на глубину более 400 nm в пористый слой. Наименьшей глубиной проникновения SnO_x характеризуется нанокompозит, полученный по методу молекулярного наслаивания, что, по-видимому, обусловлено влиянием на проникновение в поры жидкого SnCl₄ повышенной вязкости. Методы парофазного осаждения и магнетронного распыления позволяют получать достаточно толстый слой нанокompозита с определенным градиентом в распределении SnO_x по глубине. Наибольшей глубиной проникновения SnO_x, а также однородностью послойного распределения обладает нанокompозит, полученный по методу магнетронного распыления с последующей термообработкой. По-видимому, термообработка стимулирует процесс диффузии олова по поверхности кристаллитов в пористом кремнии и приводит к более равномерному его распределению в пористом слое. Следует отметить, что данные результаты качественно согласуются с результатами исследования послойного распределения элемен-

тов в данных нанокompозитах методами электронной оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [4,5].

Заключение

В работе с помощью метода спектральной эллипсометрии исследовано объемное распределение SnO_x в нанокompозите *por*-Si– SnO_x , полученном по методам молекулярного наслаивания, химического парофазного осаждения и магнетронного распыления. Из анализа спектров эллипсометрических углов пленок SnO_x на Si определены дисперсия показателей преломления и коэффициента экстинкции материала пленок. На основе анализа спектральных зависимостей эллипсометрических углов для слоев нанокompозита *por*-Si– SnO_x определено послойное распределение SnO_x в слое *por*-Si.

Показано, что в нанокompозитах, сформированных тремя методами, SnO_x проникает на значительную глубину и неравномерно распределяется по толщине пористого слоя. Наибольшей глубиной проникновения и однородностью послойного распределения SnO_x характеризуется нанокompозит, полученный по методу магнетронного распыления с дополнительной термообработкой. Данные результаты качественно согласуются с результатами исследования послойного распределения элементов в этих нанокompозитах, полученными с помощью методов электронной оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Список литературы

- [1] Ozdemira S., Gole J.L. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2008. Vol. 11. P. 92–100.
- [2] Korotcenkov G. // Mater. Sci. Eng. B. 2007. Vol. 139. P. 1–23.
- [3] Arakelyan V.M., Martirosyan Kh.S., Galstyan V.E., Shahnazaryan G.E., Aroutiounian V.M. // Phys. Status Solidi. C. 2007. Vol. 4. P. 2059–2062.
- [4] Болотов В.В., Стенькин Ю.А., Поворознюк С.Н., Несов С.В., Пономарева И.В., Кан В.Е., Корусенко П.М. // Тез. докл. III Всерос. конф. по наноматериалам „Нано-2009“. Екатеринбург: Уральское изд-во, 2009. С. 85–86.
- [5] Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н., Поворознюк С.Н., Росликов В.Е., Стенькин Ю.А., Шелягин Р.В., Князев Е.В., Кан В.Е., Пономарева И.В. // Тез. докл. VII Междун. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе „Кремний-2010“. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 2010. С. 101.
- [6] Bruggeman D.A.G. // Ann. Phys. 1935. Vol. 24. P. 636–679.
- [7] Fujiwara H. Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. Chichester. John Wiley&Sons Ltd, 2007. P. 177.
- [8] Isidirsson J., Granqvist C.G., von Rottkay K., Rubin M. // Appl. Optics. 1998. Vol. 37. P. 7334–7341.