

УДК 535.421; 546.28; 621.793

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ОТЖИГОМ ПЛЁНОК SiO_x В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Н. В. Сопинский¹, А. В. Руссу²

¹*Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,
03028, Украина, г. Киев, просп. Науки, 45*

²*Национальный университет «Киево-Могилянская академия»,
04655, Украина, г. Киев, ул. Григория Сковороды, 2
E-mail: sopinsky@isp.kiev.ua*

Методом многоугловой эллипсометрии изучены фазово-структурные превращения, протекающие при термическом отжиге в воздушной среде вакуумно осаждённых плёнок SiO_x . Анализ экспериментальных результатов с помощью набора оптических моделей, учитывающих неоднородность и анизотропность, позволил получить сведения о влиянии конкурирующих процессов фазового разложения и окисления плёнок SiO_x на макро- и микроструктуру формирующихся систем в интервале температур отжига 650–1000 °С.

Ключевые слова: кремниевые наночастицы, эллипсометрия, оптическая модель, разделение фаз, окисление.

Введение. Тонкоплёночные наноконкомпозиты, состоящие из кристаллических или аморфных кремниевых наночастиц в диэлектрической матрице, пригодны для создания источников излучения в кремниевой оптоэлектронике, фотовольтаических преобразователей, элементов энергонезависимой памяти новых поколений и некоторых других применений [1–3]. Одним из самых распространённых методов получения таких структур является термостимулированное диспропорционирование плёнок субоксида кремния SiO_x ($x < 2$). Этот процесс уже достаточно подробно исследован, но изучались преимущественно структурно-фазовые превращения, обусловленные отжигом плёнок SiO_x в вакууме или инертной среде.

Возможность улучшения рабочих характеристик таких наноконкомпозитных плёнок и формирования верхнего диэлектрического слоя в них путём дополнительного отжига в кислородсодержащей среде рассматривалась в [4–8]. Показано, что такой постотжиг (в том числе в воздухе [7]) позволяет повысить эффективность свечения за счёт лучшей пассивации поверхности кремниевых наночастиц [4–7]. Этот факт побуждает к изучению возможности упрощения технологии при сохранении положительного эффекта с помощью перехода от двухстадийного отжига к одностадийному в средах, содержащих кислород.

В работах [5, 9, 10] показано, что одностадийный отжиг плёнок SiO_x позволяет получать люминисцирующие системы, содержащие кремниевые наночастицы. Эта технология требует дальнейшего тщательного изучения, учитывая то обстоятельство, что диспропорционирование плёнок SiO_x и их окисление являются конкурирующими процессами [11]. Для оптимизации характеристик, получаемых одностадийным отжигом в кислородсодержащих средах систем, необходима детальная информация об изменениях их макро- и микростроения в результате отжигов. В настоящее время количество таких данных ограничено [9, 10, 12, 13]. Важную роль в исследованиях может сыграть эллипсометрия. Например, в [8] по постотжигу кремниевых наноконкомпозитов показано, что эллипсометрия даёт даже больше информации, чем такой сложный и трудоёмкий метод, как просвечивающая электронная микроскопия.

Цель предлагаемой работы — изучение изменений, происходящих в полученных вакуумным термическим испарением монооксида кремния плёнках SiO_x при их отжиге в воздушной среде, с использованием данных многоугловых эллипсометрических измерений, анализируемых с помощью моделей, учитывающих оптическую неоднородность и анизотропность.

Приготовление образцов. Плёнки SiO_x на полированных (среднеквадратичные отклонения высот 0,2 нм) подложках из кремния p -типа проводимости с ориентацией поверхности (100) получали вакуумным термическим испарением порошка монооксида кремния при давлении остаточных газов $p = (1-2) \cdot 10^{-3}$ Па. Обращённые к испарителю поверхности подложек находились в одной плоскости, расстояние испаритель — подложка составляло 20–23 см, угол падения паров на подложки $\theta = 0-30^\circ$, скорость осаждения $v_{dep} \approx 0,5-0,8$ нм/с, температура подложек 150°C . Одновременно плёнки осаждались на полированные подложки из плавленого кварца, что позволяло оценить значение их показателя поглощения по измерениям спектров пропускания. Одночасовой печной отжиг при температуре $T_{ann} = 650-1000^\circ\text{C}$ проводился в лабораторной атмосфере, а при $T_{ann} = 650^\circ\text{C}$ также в вакууме ($p \approx 10^{-3}$ Па).

Эллипсометрические измерения и моделирование. Поляризационные углы Ψ , Δ измерялись на лазерном эллипсометре ЛЭФ-ЗМ-1 (длина волны 632,8 нм) при 11 углах падения φ_0 из диапазона $45-70^\circ$. Строение исходных напылённых плёнок и изменения, вызванные отжигами, анализировались в рамках оптических моделей, включающих несколько слоёв с резкими и/или нерезкими границами. При этом каждый из слоёв полагался либо однородным изотропным, либо однородным одноосно-анизотропным, либо неоднородным изотропным, либо неоднородным одноосно-анизотропным (в неоднородных слоях распределение значений показателей преломления n и поглощения k по глубине слоя h полагалось линейным).

При решении обратной задачи эллипсометрии [14] за истинные значения параметров моделей принимались значения, обеспечивающие минимум целевой функции:

$$G = \sum \{ \{ \Psi_i^m(\varphi_{0i}) - \Psi_i^c(\varphi_{0i}) \}^2 + \{ \Delta_i^m(\varphi_{0i}) - \Delta_i^c(\varphi_{0i}) \}^2 \},$$

где Ψ_i^m, Δ_i^m — значения Ψ, Δ , измеренные при углах падения φ_{0i} ; Ψ_i^c, Δ_i^c — значения, рассчитанные в рамках принятой модели. Здесь величина G представлена в град². Вычисление Ψ_i^c, Δ_i^c осуществлялось матричным методом расчёта амплитудных коэффициентов отражения для изотропных или анизотропных многослойных отражающих систем [15, гл. V, VII]. Дополнительными критериями адекватности модели служили «стягивание» более сложных моделей к более простой модели, физичность полученных в результате минимизации G значений параметров системы, соответствие значений величины поглощения значениям, получаемым фотометрически. В данной работе представлены численные значения параметров для однослойных и двухслойных моделей, в которых слои рассматривались как:

- изотропный однородный непоглощающий слой (ИОНС) с n, h ;
- изотропный однородный поглощающий слой (ИОПС) с n, k, h ;
- анизотропный однородный непоглощающий слой (АОНС) с n_o, n_e, h ;
- анизотропный однородный поглощающий слой (АОПС) с n_o, n_e, k_o, k_e, h ;
- изотропный неоднородный непоглощающий слой (ИННС) с n_b, n_t, h ;
- изотропный неоднородный поглощающий слой (ИНПС) с n_b, n_t, k_b, k_t, h

(здесь индексы: o — ordinary, e — extraordinary, b — bottom, t — top, av — average; нумерация слоёв идёт от подложки).

Анализ ошибок нахождения параметров проводился путём введения случайных отклонений величиной $0,1^\circ$ в каждое из значений Ψ_i^m, Δ_i^m и определения искомым параметров

моделей с использованием искажённого таким образом набора значений измеренных эллипсометрических углов. Поскольку значение $0,1^\circ$ максимально для погрешностей единичных измерений Ψ, Δ исследуемых образцов, то полученные значения ошибок являются верхними (заведомо завышенными) оценками ошибок искомых параметров моделей.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Толщина напылённых плёнок на разных кремниевых подложках составляла $\sim(420\text{--}560)$ нм вследствие различия в скорости осаждения, что обусловлено вариацией расстояния испаритель — подложка и угла падения паров на подложку. Рассмотрим пример анализа измерения на образце с $\theta \approx 20^\circ$. На нём в рамках модели ИОНС получено

$$G_{\min} = 0,238 \quad \text{при } n = 1,662, \quad h = 461,5 \text{ нм.}$$

Модель ИОПС всего в 1,5 раза уменьшает величину G_{\min} , давая хоть и очень небольшое, но отрицательное значение k :

$$G_{\min} = 0,181 \quad \text{при } n = 1,6635, \quad k = -0,0005, \quad h = 461,3 \text{ нм.}$$

Это свидетельствует о наличии в плёнке неоднородности и/или анизотропии. Наилучшее соответствие перечисленным выше критериям адекватности продемонстрировала модель АОПС:

$$G_{\min} = 0,044 \quad \text{при } n_o = 1,662, \quad n_e/n_o = 1,0070,$$

$$k_o = k_e = k = 0,0010, \quad h = 459,6 \text{ нм, } \quad n_{av} = 1,665.$$

Наличие двулучепреломления может быть обусловлено как анизотропией формы, так и механическими напряжениями в плёнке. Имеющая здесь место положительная анизотропия характерна для пористых плёнок при преимущественной ориентации пор перпендикулярно подложке. На подложке с наибольшими толщинами плёнки аналогичный анализ дал значения $n_{av} = 1,705$, $k_o = k_e = 0,0015$, $h = 560$ нм. Таким образом, наблюдается корреляция между n_{av} и h : n_{av} возрастает от 1,662 при $h \approx 460$ нм до 1,705 при $h \approx 560$ нм. Также с увеличением толщины растёт k . Ошибки не превышают 0,0005 для n_{av} , 0,0003 для k и 0,1 нм для h .

Показатель преломления плёнок зависит как от стехиометрии плёнок, так и от их структуры, в частности от степени пористости. Поэтому рост n_{av} с увеличением толщины от 460 до 560 нм указывает на то, что либо изменение v_{dep} и θ заметным образом влияет на структуру плёнки, либо в использованном режиме напыления взаимодействие распыляемого материала с молекулами остаточного кислорода играет заметную роль, и это приводит к изменению показателя стехиометрии x в зависимости от расстояния между испарителем и подложкой, как наблюдалось в [16] при $v_{dep} = 0,5$ нм/с. Возможно, такие факторы действуют одновременно.

Как следует из спектрофотометрических данных (подробные результаты исследований будут опубликованы отдельно), поглощение напылённых плёнок SiO_x в спектральной области около 632,8 нм ($h\nu = 1,96$ эВ) соответствует области дефектного поглощения. Важно отметить, что эллипсометрически полученные значения $k = 0,0010\text{--}0,0015$ меньше спектрофотометрического значения $k_{sp} \approx 0,004$ для плёнки на стеклянной подложке. Кроме, возможно, не совсем полной адекватности модели АОПС эта разница в значениях k может быть обусловлена ещё двумя причинами, одна из которых является физической, а другая методической. Физическая причина соответствует влиянию подложки на структуру плёнок SiO_x [17]. Методическая причина заключается в том, что при наличии рассеяния (оно всегда присуще в той или иной степени любым образцам) в фотометрических измерениях, основанных на определении значений интенсивности прошедшего света,

мы фактически получаем значение показателя экстинкции, который содержит составляющие поглощения и рассеяния. И чем меньше истинное значение показателя поглощения, тем больше относительный вклад рассеяния в измеряемое значение k . В эллипсометрии определяется отношение коэффициентов зеркального отражения в p - и s -поляризациях и вклад рассеяния в значение k значительно меньше, поскольку он возможен лишь за счёт поляризационной разницы рассеяния.

Для плёнки, отожжённой в вакууме при температуре 650 °С, критериям адекватности также лучше всего соответствовала модель АОПС при $n_o = 1,673$, $n_e/n_o = 1,0022$, $k_o = k_e = 0,0021$, $h = 561,3$ нм ($n_{av} = 1,674$), при этом ошибки не превышают величин, характерных для неотожжённых плёнок. Наблюдаемый характер изменения показателей преломления и поглощения при таком отжиге (уменьшение n и рост k) совпадает с таковым для вакуумного отжига плёнок SiO_x при температуре 700 °С [18]. Данный характер изменения оптических констант обусловлен формированием в плёнке мелких (≤ 1 нм) нанокластеров аморфного кремния. Заметим, что после отжига разница между эллипсометрическим и спектрофотометрическим ($k_{sp} \approx 0,003$) значениями k уменьшается.

В отличие от вакуумного отжига в плёнке, отожжённой на воздухе при температуре 650 °С, спектрофотометрия практически не зафиксировала дефектного поглощения: $k_{sp} \leq 0,00025$. При этом однослойные модели дают значения G_{\min} , которые на порядок величины больше, чем после отжига в вакууме. Близкой к вакуумному случаю точности симуляции удалось достичь в разных двухслойных моделях — модели двух неоднородных слоёв без разрыва значений оптических констант на границе слоёв (2-ИННС) и модели двух однородных слоёв с резкой границей раздела (2-ИОНС):

$$G_{\min} = 0,60 \quad \text{при } n_{1b} = 1,673, \quad n_{1t} = n_{2b} = 1,660, \quad n_{2t} = 1,536, \quad h_1 = 415 \text{ нм}, \quad h_2 = 105 \text{ нм},$$

$$G_{\min} = 0,59 \quad \text{при } n_1 = 1,667, \quad n_2 = 1,581, \quad h_1 = 453 \text{ нм}, \quad h_2 = 67,8 \text{ нм}.$$

Одинаковая величина G_{\min} в этих разных моделях показывает, что реальному строению плёнки соответствует ещё более сложная модель, однако бесспорно то, что в плёнке существует практически однородная нижняя часть со значением n , близким к таковому в вакуумно отожжённой плёнке, и значительно меньшая по толщине верхняя часть с более низкими значениями n . Поэтому нижнюю часть плёнки можно рассматривать как почти не окисленный (или слабо окисленный) композит, а верхнюю — как частично окисленный композит.

После отжига на воздухе при температуре 780 °С наиболее точное описание экспериментальных зависимостей $\Psi(\varphi_0)$, $\Delta(\varphi_0)$ обеспечила модель ИОПС—ИОНС при $n_1 = 1,745$, $n_2 = 1,40$, $k_1 = 0,007$, $h_1 = 413$, $h_2 = 56$ нм. Эта модель сделала возможным практическое совпадение значения k_{av} с фотометрическим значением $k_{sp} \approx 0,006$, что дополнительно подтверждает её адекватность. Верхний слой имеет показатель преломления примерно на 4 % меньший по сравнению с плёнками термического SiO₂. Следовательно, если верхний слой представляет собой плёнку двуокиси кремния, то плотность этого слоя, как минимум, на 4 % меньше плотности термического окисла. Если же верхний слой представляет собой плёнку SiO_x при $x < 2$ или композит с кремниевыми кластерами, тогда пористость ещё значительнее. Максимально возможные ошибки в определении значений параметров пятипараметрической двухслойной модели существенно превышают величины, характерные для однослойных моделей: 0,015 для n_1 , 0,03 для n_2 , 0,001 для k_1 , 5 нм для h_1 , 1,7 нм для h_2 . Это, по-видимому, обусловлено более выраженной взаимной корреляцией параметров.

Учитывая, что после отжига плёнки при температуре 1000 °С величина $k_{sp} \approx 0,00025$, при решении обратной задачи эллипсометрии рассматривались лишь модели без поглощения. Найдено, что плёнка хорошо описывается моделью 2-ИОНС при $n_1 = 1,840$, $n_2 = 1,45$,

$h_1 = 313$ нм, $h_2 = 104$ нм. Усложнение модели за счёт введения неоднородности и/или анизотропии приводит к «стягиванию» к модели 2-ИОНС. Это показывает, что реальное макростроение плёнки очень близко к идеализированному строению, описываемому моделью 2-ИОНС. Отметим рост значения n_2 , оно уже близко к значению 1,457 для термического окисла SiO_2 , что является указанием на существенное уменьшение пористости при $T_{ann} = 1000$ °С. Верхний предел ошибок значений параметров этой четырёхпараметрической двухслойной модели в общем промежуточен между четырёхпараметрической однослойной моделью АОПС и пятипараметрической двухслойной моделью ИОПС—ИОНС: 0,007 для n_1 , 0,01 для n_2 , 5 нм для h_1 , 2,5 нм для h_2 .

Рост n_1 вследствие отжига на воздухе при температурах 780 и 1000 °С аналогичен росту показателя преломления при отжиге плёнок SiO_x при 1000 °С в инертной атмосфере [19] и объясняется уплотнением плёнки и увеличением размера кремниевых наночастиц при её более полном диспропорционировании [19]. Значения n_1 показывают, что концентрация и размер этих частиц близки к таковым при отжиге в вакууме или инертной среде. Это доказывает, что термостимулированное фазовое разделение в плёнке SiO_x протекает значительно быстрее, чем её окисление. Диспропорционирование нанесённых термическим испарением монооксида кремния плёнок SiO_x и образование кремниевых включений при температуре 650 °С протекает приблизительно за 10 с, а при 1000 °С — меньше 1 с [20]. Вместе с тем для получения хорошо пассивированной поверхности наночастиц требуются значительно более продолжительные отжики (десятки минут [20]). Поэтому важно иметь количественные характеристики окисления столь быстро образовавшегося композита при длительном пассивирующем отжиге, что и было сделано в данной работе. Сравнительной характеристикой такого окисления может быть отношение толщин верхнего окисленного слоя композита и термического окисла на непокрытой плёнкой SiO_x части кремниевой подложки. Для высоких T_{ann} , когда имеется резкая граница между окисленной и неокисленной областями композита, толщина окисленного композита примерно вдвое превосходит толщину термического окисла на монокремнии (например, при $T_{ann} = 1000$ °С толщина составила 50 нм). Отметим, что скорость окисления монокремния на воздухе близка к скорости его окисления в сухом кислороде (уменьшение удельного давления кислорода компенсируется присутствием паров воды в воздухе). Менее резкая граница между окисленной и неокисленной (слабо окисленной) областями композита, сформированного при более низких T_{ann} (например, при температуре 650 °С), может быть объяснена большей пористостью этого композита, поскольку при таких температурах степень распада исходной матрицы SiO_x меньше, чем при высоких T_{ann} [18–20].

Заключение. В данной работе показано, что метод многоугловой лазерной эллипсометрии в сочетании с набором разнообразных оптических моделей позволяет получать результаты, характеризующие обусловленные отжигом на воздухе изменения структуры плёнок SiO_x как на макро-, так и на микроуровне. На микроуровне прослежен процесс образования кремниевых наночастиц. На макроуровне прослежено изменение пористости плёнок и распределение свойств плёнок по глубине в зависимости от температуры отжига. Установлено, что закономерности формирования кремниевых наночастиц путём диспропорционирования плёнок SiO_x при отжиге в воздухе аналогичны закономерностям диспропорционирования при отжиге в вакууме или инертной атмосфере. Это обусловлено тем, что скорость формирования наночастиц кремния вследствие диспропорционирования плёнки SiO_x значительно превышает скорость её окисления. Отжиг плёнок SiO_x на воздухе в интервале $T_{ann} = 650$ –1000 °С приводит к образованию двухслойной системы. Нижний слой, толщина которого с ростом T_{ann} уменьшается, является слоем нанокompозита $\text{SiO}_x\langle\text{Si}\rangle$ или $\text{SiO}_2\langle\text{Si}\rangle$. Толщина верхнего слоя, появление которого вызвано окислением нанокompозита, с ростом T_{ann} увеличивается, его характеристики приближаются к характеристикам плёнок термического окисла кремния. Граница между нижним и верхним слоями более резкая

при более высоких T_{ann} , при которых формируется плотный композит, и менее резкая при меньших T_{ann} , когда композит, как и исходная напылённая плёнка, является частично пористым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Sopinsky M., Khomchenko V.** Electroluminescence in SiO_x films and SiO_x film-based systems // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003. **7**, N 2. P. 97–109.
2. **Yuan Z., Anopchenko A., Pavesi L.** Innovative quantum effects in silicon for photovoltaic applications // *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications* /Ed. S. Pizzini. Chichester, UK: Wiley & Sons, 2012. Ch. 10. 422 p.
3. **Nesheva D., Nedev N., Curiel M. et al.** Silicon oxide films containing amorphous or crystalline silicon nanodots for device applications // *Quantum Dots — A Variety of New Applications* /Ed. Dr. Ameenah Al-Ahmadi. Rijeka, Croatia: InTech, 2012. Ch. 9. P. 183–206. URL: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/34819.pdf> (дата обращения: 29.07.2014).
4. **Dinh L. N., Chase L. L., Balooch M. et al.** Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO_x nanostructures // *Phys. Rev. B.* 1996. **54**, N 7. P. 5029–5037.
5. **Chen X. Y., Lu Y. F., Tang L. J. et al.** Annealing and oxidation of silicon oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Journ. Appl. Phys.* 2005. **97**, N 1. 014913.
6. **Bi L., He Y., Feng J. Y.** Effect of post-annealing in oxygen atmosphere on the photoluminescence properties of nc-Si rich SiO_2 films // *Journ. Cryst. Growth.* 2006. **289**, N 2. P. 564–567.
7. **Романюк Б. Н., Мельник В. П., Попов В. Г. и др.** Влияние низкотемпературных отжигов на фотолюминесценцию кремниевых нанокластерных структур // *ФТП.* 2010. **44**, № 4. С. 533–537.
8. **Mateos D., Curiel M. A., Nedev N. et al.** TEM and spectroscopic ellipsometry studies of multilayer gate dielectrics containing crystalline and amorphous Si nanoclusters // *Physica E.* 2013. **51**. P. 111–114.
9. **Бережинский Л. И., Сопинский Н. В., Хомченко В. С.** Оптические свойства и структура электролюминесцирующих пленок $\text{SiO}_x:\text{Tb}$ // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2001. **68**, № 1. С. 103–109.
10. **Власенко Н. А., Сопинский Н. В., Гуле Е. Г. и др.** Влияние легирования фторидом эрбия на фотолюминесценцию плёнок SiO_x // *ФТП.* 2012. **46**, № 3. С. 338–343.
11. **Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Бондарь И. А., Удалов Ю. П.** Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Л.: Наука, 1969. Вып. 2: Металл-кислородные соединения силикатных систем. 372 с.
12. **Huang F., Song Q., Li M. et al.** Influences of annealing temperature on the optical properties of SiO_x thin film prepared by reactive magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* 2008. **255**, N 5, Pt. 1. P. 2006–2011.
13. **Nikolenko A. S., Sopinsky M. V., Strelchuk V. V. et al.** Raman study of Si nanoparticles formation in the annealed SiO_x and $\text{SiO}_x:\text{Er,F}$ films on sapphire substrate // *Journ. Optoelectron. Adv. Mater.* 2012. **14**, N 1–2. P. 120–124.
14. **Аззам Р., Башара Н.** Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
15. **ОСНОВЫ эллипсометрии** /Под ред. А. В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1979. 422 с.
16. **Shabalov A. L., Feldman M. S.** Optical and dielectric properties of thin SiO_x films of variable composition // *Thin Solid Films.* 1983. **110**, N 3. P. 215–224.

17. **Sopinsky M. V., Indutnyi I. Z., Michailovska K. V. et al.** Polarization conversion effect in obliquely deposited SiO_x films // *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.* 2011. **14**, N 3. P. 273–278.
18. **Лисовский И. П., Индутный И. З., Гненный Б. Н. и др.** Фазово-структурные превращения в пленках SiO_x в процессе вакуумных термообработок // *ФТП.* 2003. **37**, № 1. С. 98–103.
19. **Szekeres A., Nikolov T., Paneva A. et al.** Effect of Si nanoparticles embedded in SiO_x on optical properties of the films studied by spectroscopic ellipsometry and photoluminescence spectroscopy // *Opt. Mat.* 2008. **30**, N 7. P. 1115–1120.
20. **Данько В. А., Индутный И. З., Лысенко В.С. и др.** Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiO_x в процессе быстрого термического отжига // *ФТП.* 2005. **39**, № 10. С. 1239–1245.

Поступила в редакцию 29 июля 2014 г.
