

В.В. Филиппов, Н.А. Кречотень,
И.А. Кашко, А.Л. Долгий
(Минск, Беларусь)

ПЛЕНКИ SiO_2 НА ПОДЛОЖКЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ НАКЛОННОМ УГЛЕ ОСАЖДЕНИЯ

Методом наклонного напыления пленки SiO_2 получены на подложках с тонким слоем пористого кремния различной плотности. Морфология пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. Для слоев с наклонной ориентацией пор формируется пленка с наклонной наноструктурой SiO_2 и вертикально ориентированных пор. Наноструктурированные пленки SiO_2 имеют различную толщину в зависимости от пористости слоя кремния из-за частичного заполнения пор диоксидом кремния. Полученные пленки являются оптически анизотропными, прозрачными в видимой и инфракрасной областях спектра и имеют оптически гладкую поверхность. Главные показатели преломления наноструктурированных пленок SiO_2 , определенные с помощью спектроэллипсометра (СЭ) UVISEL 2 (HORIBA) в спектральном диапазоне 400–2000 нм, лежат в диапазоне 1,31–1,38 для длины волны 633 нм.

Ключевые слова: структурированные пленки SiO_2 , показатели преломления, пористый кремний, осаждение под углом, оптическая анизотропия.

We have fabricated nanostructured films on a surface of different porous silicon layers by electron-beam evaporation using a GLAD technique. Morphological features and optical properties of the films were studied by SEM and spectroscopic ellipsometry. It was shown that the porous silicon characteristics determine the thickness, refractive indices, optical anisotropy and a tilt of the SiO_2 nanostructures.

Keywords: nanostructured SiO_2 films, refractive indices, porous silicon, glancing angle deposition, optical anisotropy.

Введение

Исследования пористых тонких пленок SiO_2 и других материалов, сформированных методом осаждения под углом (GLAD пленки), привлекают большое внимание. Из-за пористой природы пленок и большой удельной площади поверхности возможны их различные практические

применения: пористые антиотражающие покрытия, фильтры, сенсорные устройства, элементы солнечных элементов, микроэлектронные и фотонные устройства и т. д. [1; 2].

Однако применение таких материалов обычно ограничено их механическими свойствами. Лучшие механические свойства и хорошее восстановление после упругой деформации проявляют GLAD пленки, полученные в присутствии кремнийорганического прекурсора [3]. Намного лучшей адгезия пленки к подложке и, следовательно, улучшенные механические свойства могут быть достигнуты путем осаждения на подложках со специально сформированной микро (нано) структурой. Кроме того, нанесение на предварительно структурированные подложки заставляет колоннообразную структуру пленок GLAD принимать планарное упорядочение, что является важным требованием для их применения в фотонных кристаллах. До сих пор структурированные плоские подложки готовились различными литографическими методами, записью лучом лазера, тиснением или другим способом обработки поверхности подложки [2]. В статье описаны наноструктурированные пористые тонкие пленки SiO_2 , изготовленные GLAD методом, сформированные на тонком слое пористого кремния (PS), который был выбран в качестве такой предварительно обработанной подложки. Рассмотрены морфологические особенности наноструктурированных пленок SiO_2 и их оптические свойства.

Эксперимент

Для формирования пористого кремния в качестве исходных подложек использовались 100-миллиметровые монокристаллические кремниевые пластины *n*-типа с ориентацией (100) и сопротивлением 0,01 Ом*см. Непосредственно перед получением PS каждый образец погружался в 5% раствор HF на 30 сек. для удаления естественного оксида. Сразу после удаления оксида образец кремния помещался в электролитическую ячейку из тефлона. Однородные слои PS формировались электрохимическим анодированием образцов кремния в растворе HF (45%), H_2O и $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, смешанных в объемном соотношении 1:3:1. Графитовый диск использовался в качестве контактного электрода к обратной стороне образцов при электрохимической обработке. В качестве катодного электрода использовалась платиновая спиральная проволока. Анодирование проводили при плотности тока 40 (образец 1), 60 (образец 2) и 80 (образец 3) mA/cm^2 в течение 2 сек. Этот режим обеспечивал формирование однородных слоев PS толщиной около 100 нм.

Тонкие GLAD пленки были нанесены электронно-лучевым испарением при наклонном угле падения потока частиц на подложку, равном 67° .

В качестве исходного материала для испарения использовали SiO_2 высокой чистоты (99,8%) в форме гранул. Перед испарением поверхность образцов PS очищалась Ag-ионным пучком в течение 5 мин. Расстояние между источником испарения и подложками составляло 20 см. Все осаждения проводились при комнатной температуре (300°K) и рабочем давлении около 10^{-3} Па. Скорость осаждения пленок поддерживалась на уровне 1,3 нм/сек. Вместе со скоростью вращения подложки 2,0 об/мин эта скорость осаждения позволяет исключить появление геликоидальных и спиральных структур SiO_2 . Морфология скульптурных пленок изучалась методом сканирующей электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение

Толщина пленок PS определялась по изображениям, полученным с помощью SEM, и составила 80, 127 и 130 нм для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Однако поры в образцах 2 и 3 ориентированы вертикально (рис. 1), а в образце 1 – под углом к поверхности пленки PS (рис. 2). Таким же образом была ориентирована и наноструктура пленок SiO_2 . Толщина наноструктурированных пленок SiO_2 на кремнии, найденная по изображениям SEM, составляла 420 нм, тогда как для образцов 2 и 3 составляла 381 и 300 нм, то есть она уменьшалась с увеличением пористости PS. Таким образом, при формировании пленки SiO_2 на поверхности PS происходит частичное заполнение пор, что объясняет уменьшенную толщину пленки GLAD по сравнению с ее толщиной на поверхности чистого кремния. Именно благодаря этому улучшаются механические свойства GLAD пленок, сформированных на PS. В то же время поверхность наноструктурных пленок оказывается гладкой, что важно для их использования в оптических применениях (антиотражающие покрытия и т. д.).

В отличие от образцов 2 и 3 толщина пленки SiO_2 в образце 1 с расположением наклонных пор составляла 276 нм. Причина уменьшенной толщины GLAD пленки SiO_2 заключается в наклонном расположении ее пористой структуры.

Все полученные наноструктуры прозрачны в видимой и инфракрасной областях спектра. Оптические константы определялись с помощью СЭ UVISEL 2 (HORIBA) в спектральном диапазоне 400–2000 нм. Пленки GLAD по своей природе оптически анизо-

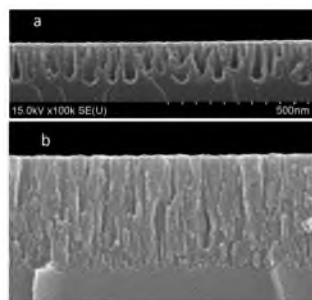


Рис. 1. Образец 3. SEM-изображение поперечного сечения а) подложки с пленкой PS, б) наноструктуры SiO_2

тропны. Для образцов 1 и 2 оно мало, двулучепреломление равно 0,007, а главные показатели преломления находились в диапазоне 1,31–1,36. Но образец 3 имел заметное двойное лучепреломление (0,04), и более высокие главные показатели преломления ($n_o = 1,334$, $n_e = 1,382$). Все данные относятся к длине волны 633 нм.

Используя приближение эффективной среды Бруггемана, легко оценить пористость наноструктурированных пленок. Для образцов 1, 2 она приблизительно равна 25%, для образца 3 – около 21%.

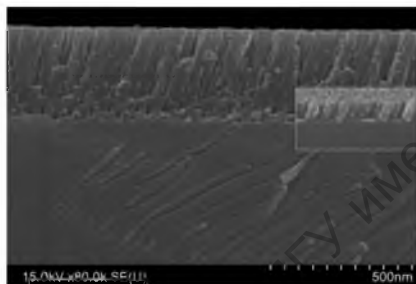


Рис. 2. Образец 1. SEM-изображение поперечного сечения наклонной наноструктуры SiO_2 , выращенной на подложке PS с кремниевым остовом наклонной ориентации (вставка: SEM-изображение пленки PS)

Выводы

Мы изготовили наноструктурированные пленки на поверхности различных слоев пористого кремния методом электронно-лучевого испарения, используя технику GLAD. Морфологические особенности и оптические свойства пленок были исследованы с помощью SEM и спектроскопической эллипсометрии. Показано, что характеристики пористого кремния определяют толщину, показатели преломления, оптическую анизотропию и наклон наноструктур SiO_2 .

Литература:

1. Hawkeye, M. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films / M. Hawkeye, M. Brett // Journal of Vacuum Science & Technology. – 2007. – Vol. A25. – Issue 2. – P. 1317–1335.
2. Barranco, A. Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices / A. Barranco [et al.] // Progress in Materials Science. – 2016. – Vol. 76. – P. 59–153.

3. Trottier-Lapointe W. Ultralow refractive index optical films with enhanced mechanical performance obtained by hybrid glancing angle deposition / W. Trottier-Lapointe, O. Zabeida, T. Schmitt, L. Martinu //Applied Optics. – 2016. – Vol. 55. – Issue 31. – P. 8796–8805.