

04,13

Структура и свойства пленок SiO_x , полученных химическим травлением лент аморфного сплава

© В.А. Федоров¹, А.Д. Березнер^{1,¶}, А.И. Бескровный², Т.Н. Фурсова³,
А.В. Павликов⁴, А.В. Баженов³

¹ Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Тамбов, Россия

² Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Россия

³ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

¶ E-mail: qwert1009@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2017 г.)

Исследовано строение и физические свойства аморфных пленок SiO_x , полученных химическим травлением аморфного ленточного сплава на основе железа. Нейтронная дифракция, а также атомно-силовая и электронная микроскопия показали, что полученные визуально прозрачные пленки имеют аморфную структуру, обладают диэлектрическими свойствами, их морфология схожа с морфологией опалов. Образцы до и после их термической обработки были исследованы методами дифференциально-сканирующей калориметрии, рамановской и ИК-спектроскопии. Установлено, что отжиг пленок в воздушной среде при температуре 1273 К приводит к изменению их химического состава: образуется аморфное соединение SiO_2 с включениями нанокристаллов SiO_2 (кристобалит).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-01-04553-а).

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45678.271

1. Введение

Исследованию свойств пленок SiO_2 посвящено множество работ, относящихся к вопросам материаловедения, механики, квантовой оптики и электроники. Различные по химическому составу и геометрической конфигурации образцы используются для создания коррозионностойких и упрочняющих покрытий, размещаются в оптических преобразователях и фильтрах, а также применяются при создании полупроводниковых и диэлектрических элементов микросхем [1].

В работе [2] оценивали влияние кислотной и термической обработки на свойства пленки оксида кремния, нанесенной на кремниевую подложку. В результате внедрения в структуру образца атомов кислорода, фтора и водорода замедляется разрушение аморфных наночастиц кремния в матрице образца, что в свою очередь приводит к изменению оптических характеристик поверхности пленки. Авторы работы [3] наблюдали изменение оптических параметров кремниевой подложки в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах электромагнитного спектра, при размещении на ее поверхности покрытия SiO_x . Нанесение пленки оксида кремния позволяет уменьшить оптические потери в кремниевом полупроводнике. Аморфные пленки на основе SiO_x без нанесения на подложку могут проявлять себя в каче-

стве светодиодов подобно некоторым кристаллическим образцам [4].

В работе [5] показано влияние отжига на свойства пленок SiO_x . Фазовые перестройки, возникающие при термической обработке, способствуют изменению фотоэлектрических характеристик образца. Авторы работы [6] исследуют связь между химическим составом покрытия на основе SiO_x и механическими свойствами пленок полиэстера, на которых размещен микрометровый слой оксида кремния. В результате делается вывод об увеличении твердости образцов, на которые нанесено покрытие. Помимо механического упрочнения материала усиливается его стойкость к воздействию газовых сред. Проявление указанных свойств может быть объяснено с позиции теории, основанной на распределении Вейбулла [7].

Среди основных методов изготовления тонких пленок различного типа можно выделить: магнетронное напыление, химическую сборку, выпаривание, а также выпаривание, совмещенное с химической сборкой. В работе [8] отмечено, что пленки одинакового состава, изготовленные различными методами, могут существенно отличаться по свойствам. Это в свою очередь приводит к необходимости поиска новых способов изготовления пленок. В связи с этим целью работы является исследование структуры и свойств пленок SiO_x , полученных

методом химического травления аморфного ленточного сплава на основе Fe.

2. Методика

Для изготовления пленок SiO_x был разработан новый метод химического травления. Ленточные аморфные образцы металлического стекла на основе железа с соотношением атомных масс Fe (78.85%), Si (15.40%), Cu (1.09%), Nb (2.90%), Al (1.76%) и размерами $80 \times 5 \times 0.02$ mm помещали в раствор травителя на основе 70%-й азотной кислоты и 90%-го медицинского этилового спирта в соотношении одной части кислоты к двум частям спирта. Химическое травление проводили в течение 1.5–2 h на воздухе. По завершению травления образец промывали дистиллированной водой и высушивали. В результате образуется визуально прозрачная пленка размером $80 \times 5 \times 0.02$ mm, элементный состав которой оценивали с помощью приставки растрового электронного микроскопа Quanta 600. Для выявления структурного состояния пленки проводили исследования на дифрактометре тепловых нейтронов ДН-2 (ОИЯИ, Дубна) и рентгеновском дифрактометре Bruker AXS D2 Phaser. Фрактографические исследования поверхности образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе Merlin. Оптические свойства исследовали с помощью ИК-микроскопа Фурье-спектрометра Vertex 80v при комнатной температуре в спектральном диапазоне $600\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ со спектральным разрешением 2 cm^{-1} . Проводились также измерения с помощью рамановского спектрометра Horiba HR-800 (He-Ne, $\lambda = 633\text{ nm}$). Отжиг проводили в воздушной среде при температуре 1273 K. Для калориметрической оценки использовали анализатор SDT-Q600.

3. Результаты

На рис. 1 представлен элементный состав синтезированной пленки.

Относительная атомная масса составляющих распределяется в процентном соотношении: Si (34.84%), O (60.31%), Nb (4.03%), Al (0.82%). В ряде случаев при травлении образцов получали пленки, не содержащие алюминия, что может быть связано с режимом травления (время травления, концентрация раствора). Известно [9], что синтез кристаллической пленки на основе SiO_2 возможен при окислении чистого кремния. При этом также может быть образована пленка состава SiO_x . Травление структуры аморфного металлического сплава до образования соединения SiO_x может протекать по различным каналам промежуточных химических реакций. Однако соединение SiO_x завершает цепочку реакций, что подтверждается наличием связанных атомов кислорода в конечном элементном составе образца.

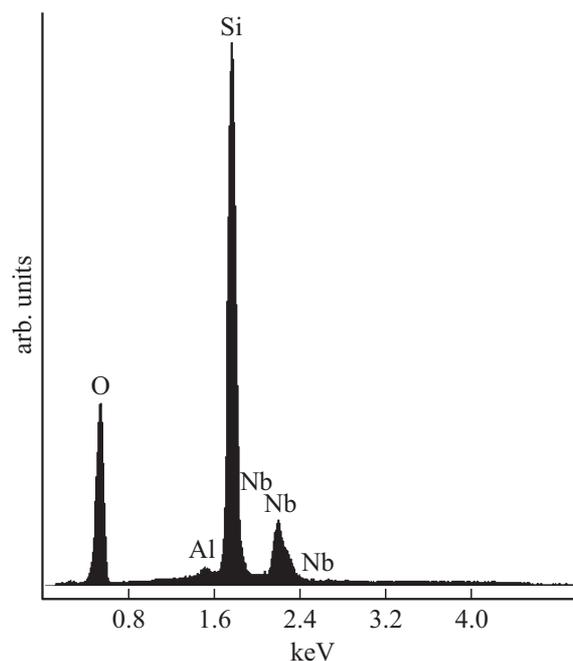


Рис. 1. Состав полученной пленки SiO_x .

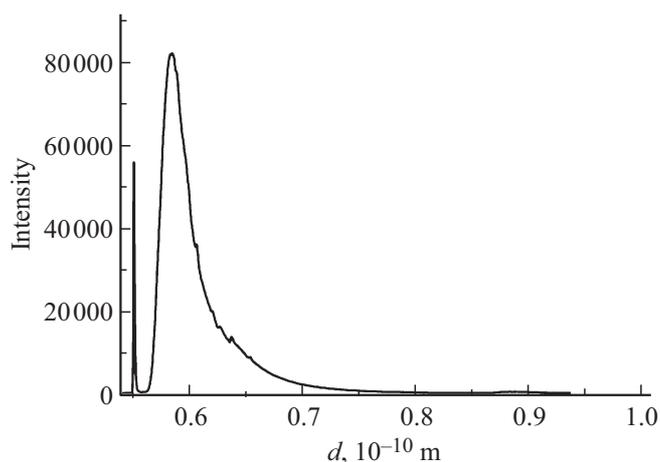


Рис. 2. Нейтронограмма пленки SiO_x .

Для определения структурного состояния пленки проводили нейтронографические исследования, результат которых представлен на рис. 2.

Поскольку подобные картины рассеяния нейтронов наблюдаются в аморфных материалах, можно сделать вывод об аморфном состоянии исследуемого образца.

Для исследования поверхности пленки SiO_x проводили съемку на атомно-силовом микроскопе (рис. 3).

Представленная иллюстрация демонстрирует наличие пор, а также глобулярной структуры с характерным размером зерна $200\text{--}300\text{ nm}$. Аналогичные рис. 3 глобулы наблюдали в работе [10], посвященной исследованию оптических свойств пленок SiO_2 , формирующих кристаллы опала. В отличие от опала в нашем случае глобулы неупорядочены.

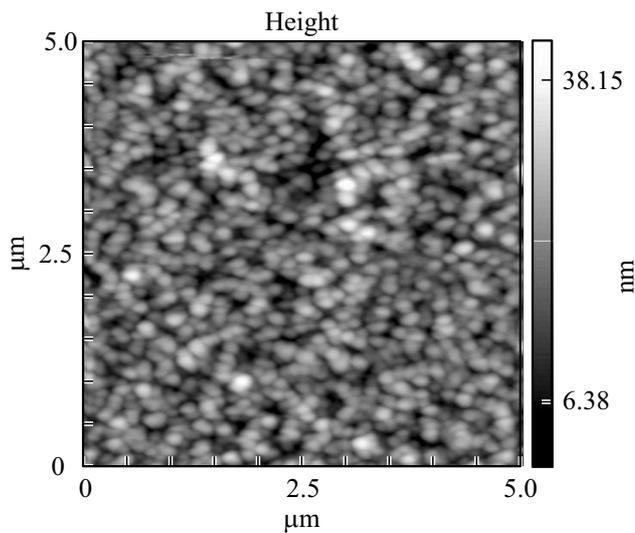


Рис. 3. Изображение поверхности пленки SiO_x .

Результаты сканирующей электронной микроскопии указывают на способность аморфной пленки SiO_x к накоплению заряда при облучении ее поверхности электронами, что свидетельствует о наличии диэлектрических свойств у пленки.

Исследование диэлектрических характеристик четырехточечным методом при постоянном и переменном токе также указывает на наличие у пленки высокого электрического сопротивления. Однако непосредственная количественная оценка параметра сопротивления осложнена границами применимости методики измерения в отношении пленок SiO_x , исследуемых в данной работе.

Как отмечалось выше [5], отжиг пленок SiO_x приводит к изменению их оптических, химических и электрических свойств, что проявляется в протекании структурных перестроек и увеличении ширины оптической запрещенной зоны. При этом заметное различие в свойствах обнаруживается при температурах, близких к значению 1273 К. В связи с этим представляет интерес исследование влияния температурного воздействия на физико-химические характеристики полученной пленки.

Для анализа оптических свойств пленок измерялись спектры отражения и пропускания света при $T = 300$ К. Качественные спектры пропускания получить не удалось вследствие большой толщины образцов и соответственно сильного поглощения света в области колебательных мод пленок. На рис. 4 приведены колебательные спектры отражения исходной и отожженной пленок SiO_x . На вставке спектры показаны в широком спектральном диапазоне.

В спектре исходной пленки в области колебательных мод связей Si–O присутствуют линии отражения 1066 и 783 cm^{-1} , наблюдаемые в спектрах аморфных пленок SiO_x [11]. Они обусловлены валентными колебаниями ($\sim 1066 \text{ cm}^{-1}$) и деформационными колебаниями

($\sim 780 \text{ cm}^{-1}$) мостикового кислорода в связи Si–O–Si. Поскольку пленка SiO_x получена методом химического травления с участием различных химических реакций в травителе, содержащем ионы OH^- , линия отражения с максимумом 949 cm^{-1} , по-видимому, связана с колебаниями связи Si–(OH). В пользу такого отнесения свидетельствуют результаты работ [12,13]. В спектре отражения исходной пленки в области ее прозрачности ($\nu > 1300 \text{ cm}^{-1}$) наблюдается минимум в области 2800–3850 cm^{-1} , характерный для спектра пропускания (см. вставку на рис. 4). Наличие минимума имеет место в условиях прохождения света через пленку с последующим отражением от обратной стороны образца и обусловлено колебаниями связей C–H и O–H. Наиболее вероятной причиной проявления колебаний в спектре отражения является присутствие в образце физически адсорбированных воды и спирта.

В спектре отражения пленки после отжига минимум, обусловленный колебаниями связей C–H и O–H, исчезает. Это свидетельствует о десорбции молекул воды и спирта из образца. Линия 949 cm^{-1} также исчезает. По-видимому, отжиг пленки приводит к ее дегидратации, результатом которой является удаление воды с образованием дополнительных мостиковых связей Si–O–Si, пространственно сшивающих цепочки –Si–O–Si–O– в более жесткие объемные структуры. В соответствии с [14], где исследовались спектры поглощения тонких слоев SiO_x , в нашей исходной структуре SiO_x максимум отражения 1066 cm^{-1} соответствует $x \leq 1.9$. После отжига максимум смещается в область высоких энергий к частоте 1115 cm^{-1} , характерной для структуры SiO_2 . Спектр отражения пленки после отжига становится подобным спектру отражения плавленого кварца [15]. Таким образом, отжиг аморфной пленки SiO_x ($x \approx 1.9$) приводит к формированию соединения

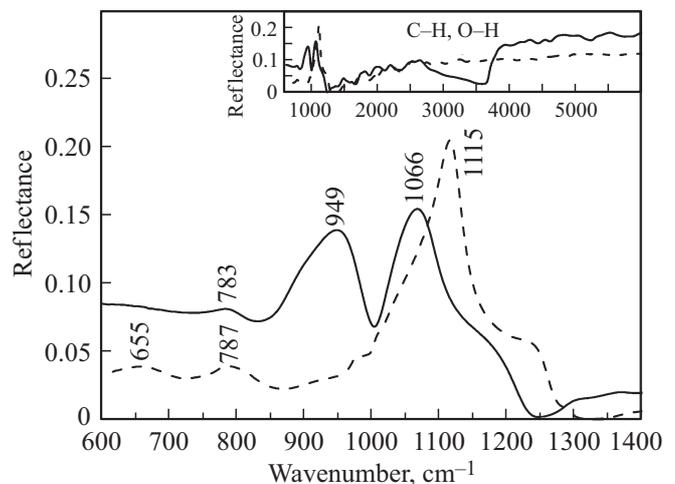


Рис. 4. ИК-спектры отражения исходной пленки SiO_x (сплошная кривая) и после отжига (пунктирная кривая), $T_{\text{annealing}} = 1273$ К. На вставке спектры приведены в расширенном спектральном диапазоне.

SiO₂. Появление в спектре отожженной пленки линии отражения $\sim 655 \text{ cm}^{-1}$ может быть связано с присутствием в образце фазы кристобалита [16].

В качестве дополнительной проверки наличия фазовых перестроек структуры SiO_x проводили исследования методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Результаты ДСК указывают на присутствие фазового перехода в структуре пленки при переходе через температурную точку $\sim 750 \text{ K}$ (рис. 5).

Такое поведение ДСК-кривой может быть связано с кристаллизацией образца или с протеканием химических реакций в структуре и на поверхности пленки, при ее отжиге. Атомно-силовая микроскопия показала, что использовавшееся температурное воздействие не вносит изменений в исходную глобулярную структуру на поверхности пленки. Рамановские спектры исходной и отожженной пленок указывают на отсутствие включений кристаллического кремния в образце (рис. 6).

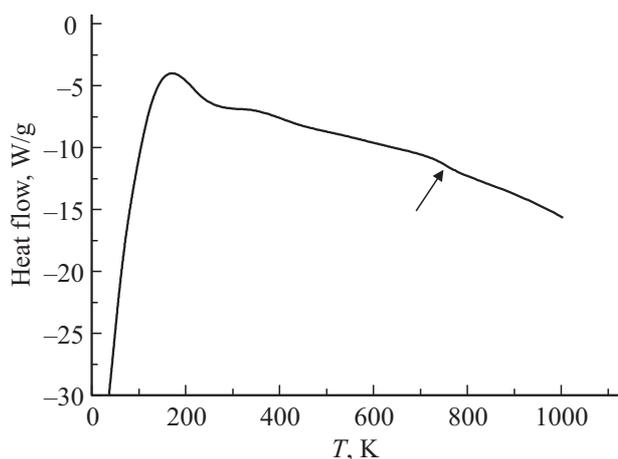


Рис. 5. ДСК-кривая пленки SiO_x. Стрелкой указана область перегиба графика, соответствующая фазовому переходу.

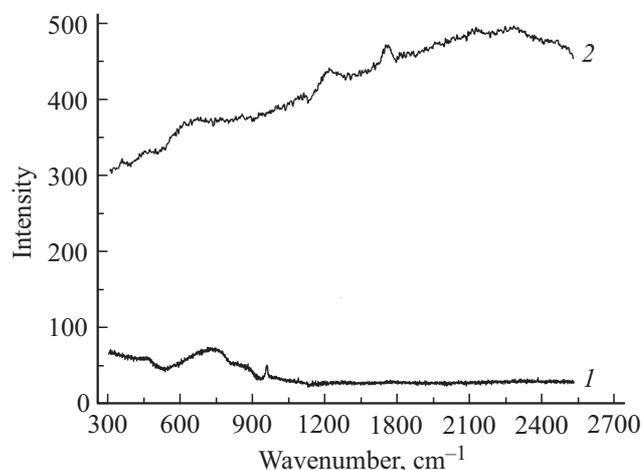


Рис. 6. Рамановские спектры: 1 — исходной и 2 — отожженной пленок.

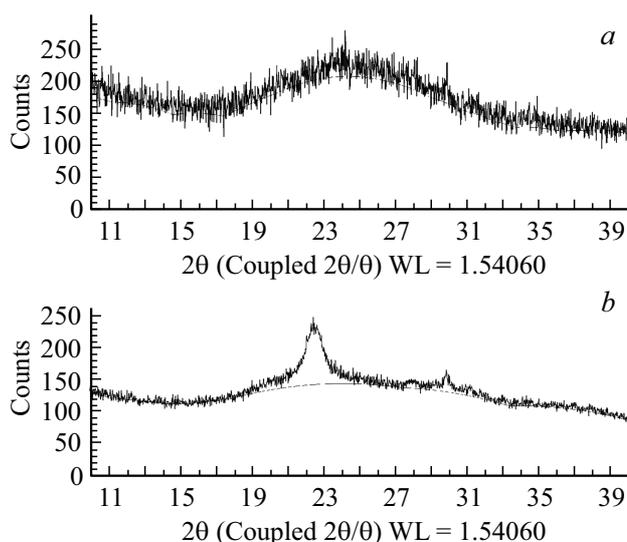


Рис. 7. Дифрактограммы исходной пленки (а) и пленки, отожженной при температуре 1273 К (b).

При кристаллизации фазы чистого кремния в соединении SiO_x на спектрах должен проявляться максимум, соответствующий значению волнового числа 520 cm^{-1} [17]. Возникновение пиков в интервале значений $1200\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ может быть связано с протеканием поверхностных химических реакций при отжиге.

На рис. 7 показаны рентгеновские ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) спектры исходной (а) и отожженной (b) пленок. Широкая бесструктурная полоса спектра (а) свидетельствует об аморфном состоянии исходной пленки. В спектре отожженной пленки на фоне бесструктурной полосы наблюдается широкий дифракционный пик с максимумом $2\theta \sim 22^\circ$. Наличие этого максимума и его полуширина свидетельствуют о появлении в образце после отжига наноразмерных включений ($\sim 7 \text{ nm}$) кристаллической фазы SiO₂ (кристобалит) в аморфной матрице.

Таким образом, отжиг пленки при температуре 1273 К приводит к перестройке ее структуры и формированию соединения SiO₂, представляющего собой аморфную матрицу с включениями нанокристаллов кристобалита. Поверхностная морфология образца остается при этом неизменной.

4. Заключение

Разработанная методика синтеза аморфной пленки SiO_x представляет прикладной интерес и может быть использована в практических приложениях наряду с имеющимися методами изготовления тонких аморфных пленок на основе SiO_x. Отжиг пленки оксида кремния при температуре 1273 К приводит к изменению ее химического состава, а именно формирует аморфную пленку SiO₂ с включениями нанокристаллов SiO₂.

Список литературы

- [1] A.L. Shabalov, M.S. Feldman. *Thin Solid Films* **110**, 215 (1983).
- [2] V.A. Dan'ko, S.O. Zlobin, I.Z. Indutnyi, I.P. Lisovskyy, V.G. Litovchenko, E.V. Mikhailovskaya, P.E. Shepelyavyi, E.V. Begun. *Mod. Electron. Mater.* **1**, 16 (2015).
- [3] Xiao-Bo Ma, Wei-Jia Zhang, Wei Zhang, Qiang Ma, Zhi-Qiang Fana, Deng-Hao Maa, Zhao-Yi Jianga, Yu-Long Zhan-ga. *Thin Solid Films* **624**, 21 (2017).
- [4] W. Boonkosum, D. Kruangam, B. Ratwises, T. Sujaridchai, S. Panyakeow, S. Fujikake, H. Sakai. *J. Non-Cryst. Solids* **198**, 1226 (1996).
- [5] D.E. Vázquez Valerdi, J.A. Luna López, G. García Salgado, A. Benítez Lara, J. Carrillo López, N.D. Espinosa Torres. *Procedia Engineering* **87**, 168 (2014).
- [6] D.G. Howells, B.M. Henry, Y. Leterrier, J.-A.E. Manson, J. Madocks, H.E. Assender. *Surf. Coat. Technol.* **202**, 3529 (2008).
- [7] W. Weibull. *ASME J. Appl. Mechanics* 297 (1951).
- [8] S.O. El hamali, W.M. Cranton, N. Kalfagiannis, X. Hou, R. Ranson, D.C. Koutsogeorgis. *Opt. Lasers Eng.* **80**, 45 (2016).
- [9] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **38**, 6084 (1988).
- [10] A.B. Баженов, A.B. Горбунов, K.A. Алдушин, B.M. Масалов, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **44**, 1026 (2002).
- [11] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vacuum Sci. & Technology A* **4**, 689 (1986).
- [12] B. Shokri, M. Abbasi Firouzjah, S.I. Hosseini. *ISPC-19*, **P3.6.10** (2009).
- [13] В.Г. Ильвес, М.Г. Зуев, С.Ю. Соковнин, А.М. Мурзакаев. *ФТТ*, **57**, 2439 (2015).
- [14] С.Н. Шамин, В.Р. Галахов, В.И. Аксенова, А.Н. Карпов, Н.Л. Шварц, З.Ш. Яновицкая, В.А. Володин, И.В. Антонова, Т.Б. Ежевская, J. Jedrzejewski, E. Savir, I. Balberg. *ФТП* **44**, 550 (2010).
- [15] R.I. Mamalimov, A.I. Shcherbakov, A.E. Chmel. *J. Appl. Spectroscopy* **80**, 308 (2013).
- [16] M. Osana, V. Fornes, J.V. Garsia-Ramos, C.J. Serna. *Phys. Chem. Miner.* **14**, 527 (1987). (1987).
- [17] A. Pavlikov, E. Konstantinova, V. Timoshenko. *Phys. Status Solidi C* **8**, 1928 (2011).