

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

**Инфракрасная спектроскопия тонких пленок нитрида кремния,
полученных методом магнетронного распыления**

студента 4 курса 4051 группы

направления 11.03.04 «Электроника и нанoeлектроника»

код и наименование направления

института физики

наименование факультета, института

Асьянова Валерия Тагировича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание



подпись, дата

М.Ю. Калинин

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание



подпись, дата

Ал.В. Скрипаль

инициалы, фамилия

Саратов 2023 г.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии нанoeлектроники и интегральной схемотехники постоянно требуют совершенствования. Сегодня в условиях развития полупроводниковых материалов особое внимание уделяется исследованию физических и электронных свойств тонких пленок, которые могут выступать как элементы структур интегральных микросхем. Одним из таких материалов является нитрид кремния - композитный материал, сочетающий в себе превосходные структурные и функциональные свойства. Он нашёл широкое применение в качестве элементов интегральной схемотехники, лазеров, светодиодов, солнечных батарей и многих других устройств.

Элементы на основе нитрида кремния могут быть использованы в космических летательных аппаратах и автономных системах, как высокопроизводительное экологически чистое средство получения электрической энергии в различных областях промышленности. Также аморфные оксид (SiO_2) и нитрид кремния (Si_3N_4) являются двумя ключевыми диэлектриками в технологии и конструкции кремниевых приборов.

Для изучения физических и электронных свойств тонких пленок нитрида кремния широко используются методы спектроскопии. ИК-Фурье спектроскопия является одним из наиболее информативных методов, который позволяет проанализировать оптические свойства тонких пленок, такие как коэффициент преломления и поглощения, а также получить информацию о локальной структуре тонких пленок нитрида кремния.

В данной выпускной квалификационной работе проведен анализ оптических свойств тонких пленок нитрида кремния, значения которых были получены методом ИК-спектроскопии МНПВО. Исследование проводилось на предмет обнаружения особенностей структуры тонких пленок нитрида кремния. В работе были использованы опыты по параметрическому анализу спектров тонких пленок нитрида кремния с различным содержанием аргона и азота, проведенных на ИК-фурье спектрометре IRAffinity-1S на приставке HATR 10.

Проведенное исследование позволило получить интересные результаты в отношении оптических характеристик тонких пленок нитрида кремния, полученных методом магнетронного распыления.

Целью бакалаврской работы по теме "Инфракрасная спектроскопия тонких пленок нитрида кремния, полученных методом магнетронного распыления" *является исследование зависимости условий технологического процесса получения тонких плёнок нитрида кремния с помощью инфракрасной спектроскопии методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).*

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

- 1. Ознакомиться с теорией МНПВО и ее применением для анализа материалов, а также провести обзор литературы по тонким пленкам нитрида кремния и их свойствам.*
- 2. Провести ИК-спектроскопию МНПВО имеющихся образцов.*
- 3. Анализировать полученные результаты в программном обеспечении fityk и оценить оптические свойства тонких пленок нитрида кремния.*

Результаты измерений ИК-спектров МНПВО тонких пленок нитрида кремния

Для создания слоев нитрида кремния толщиной 1 мкм был использован метод магнетронного реактивного осаждения. Этот метод заключается в распылении кремниевого катода и добавлении инертного газа аргона и реактивного газа азота в рабочий объем для осаждения слоев SiN_x на кремниевые подложки. Магнетронное осаждение было выбрано вместо альтернативного метода химического осаждения из газовой фазы, так как первый способ обеспечивает более однородное распределение элементов по толщине слоя. В случае второго метода изменения атомных концентраций компонентов связаны с неравномерностью подачи реагентов в рабочий объем.

Осаждение пленок проводилось методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе на установке NEXDEP PHYSICAL VAPOR DEPOSITION PLATFORM (платформа физического осаждения из паровой фазы NEXDEP).

Плёнки осаждались при температуре 150°C.

В таблице 1 показаны соотношения газов Ar и N при осаждении тонких плёнок нитрида кремния на подложки из силикатного стекла и кварца.

Таблица 1 – Соотношения газов Ar и N при осаждении

Образцы на стекле и кварце	Ar	N
Образец 291	10	10
Образец 292	12	8
Образец 293	14	6
Образец 294	16	4
Образец 295	18	2
Образец 296	20	0

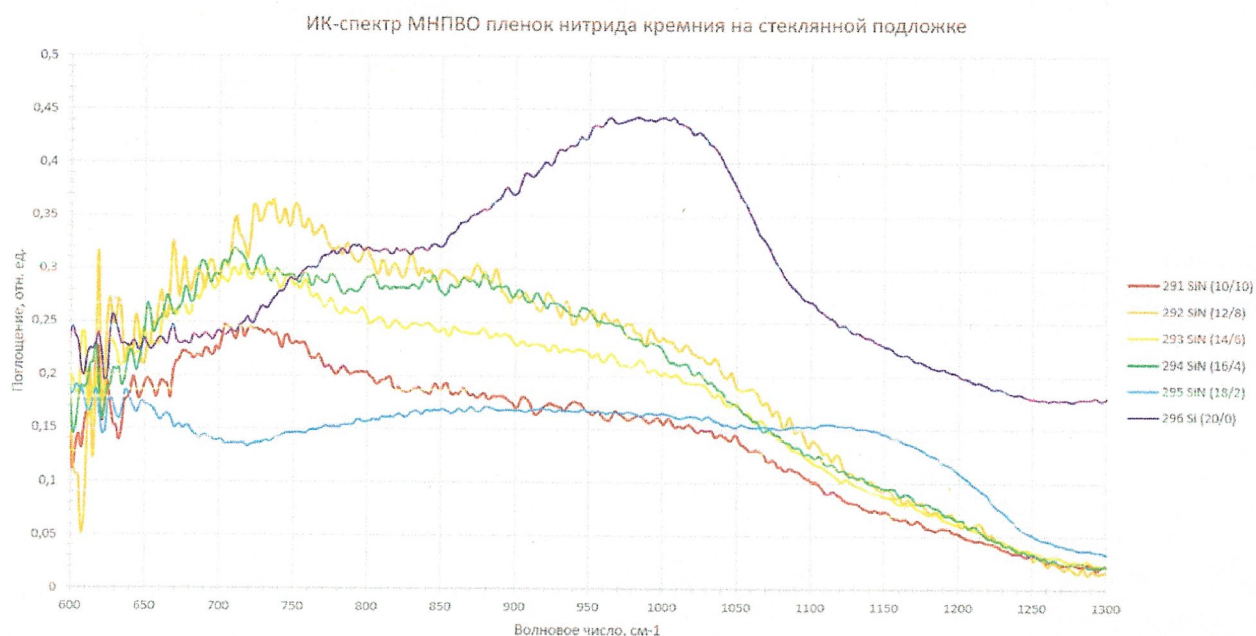
Эксперименты по измерению спектров поглощения проводились на ИК-фурье спектрометре IRAffinity-1S.

IRAffinity-1S - многофункциональный ИК-Фурье спектрометр, который обеспечивает полный набор методов, включая передачу, диффузное отражение и ослабленное полное отражение (ATR), что позволяет удовлетворить широкий спектр требований в различных областях науки. Среднеразмерный прибор IRAffinity-1S идеально сочетает в себе функциональность и простоту использования, что делает его оптимальным выбором для любой лаборатории. Благодаря встроенной спектральной библиотеке, содержащей более 12000 спектров (а также доступным в виде надстроек дополнительным библиотекам), измерения и идентификация при помощи IRAffinity-1S выполняются всего за несколько секунд.

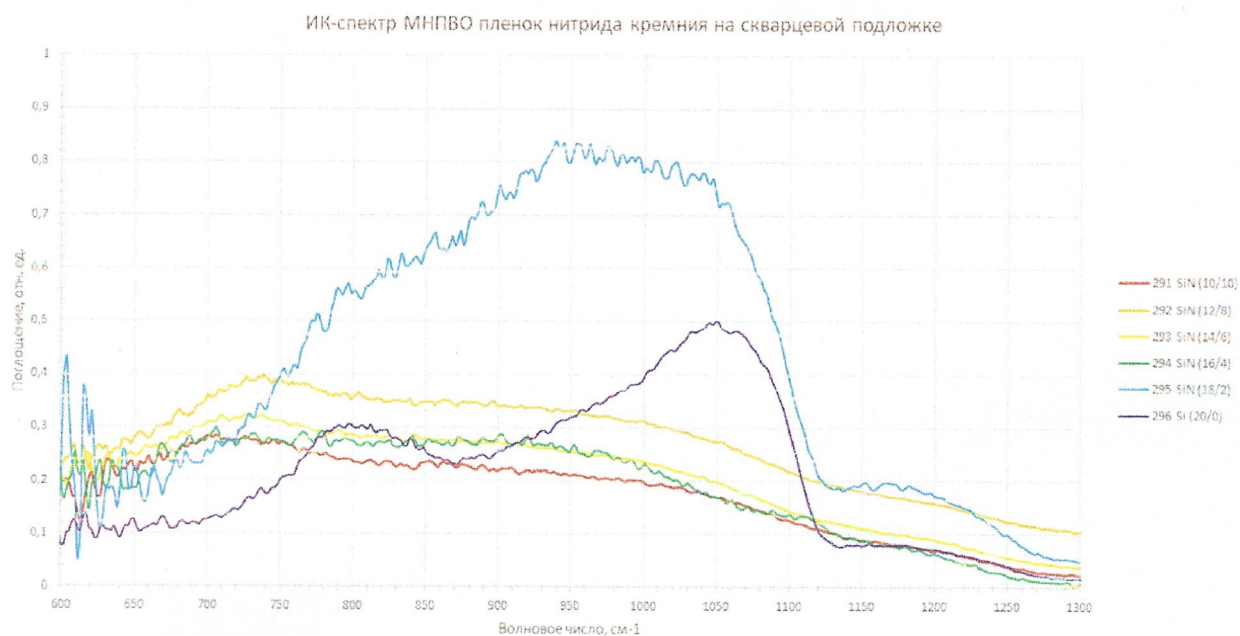
Исследование подложек проводилось с двух сторон: со стороны плёнки и со стороны подложки. Тонкие пленки нитрида кремния, нанесенные на подложки из силикатного стекла и кварца помещались алмазный элемент МНПВО. Данный элемент имеет высокий показатель преломления, что позволяет отразить ИК-излучение обратно в образец, где оно поглощается плёнкой. Затем спектр излучения регистрировался детектором и анализировался. Поглощение пленок нитрида кремния может быть определено по форме и интенсивности соответствующих пиков на спектре.

Обработка полученных данных проводилась в программном обеспечении Fityk, а также Microsoft Excel.

На рисунках 1, 2 показаны ИК-спектры МНПВО тонких пленок нитрида кремния (1 мкм) на подложках из силикатного стекла и кварца (1 мм) в диапазоне частот 600 – 1300 см^{-1} . По оси X отложено волновое число (см^{-1}), по оси Y – поглощение (отн. ед.).



**Рисунок 1 - ИК-спектр МНПВО пленок нитрида кремния на
стеклянной подложке**



**Рисунок 2 - ИК-спектр МНПВО пленок нитрида кремния на
кварцевой подложке**

На рисунках 3, 4 показаны ИК-спектры МНПВО подложек из силикатного стекла и кварца (1 мм) в диапазоне частот 600 – 1300 см⁻¹. По оси X отложено волновое число (см⁻¹), по оси Y – поглощение (отн. ед.).

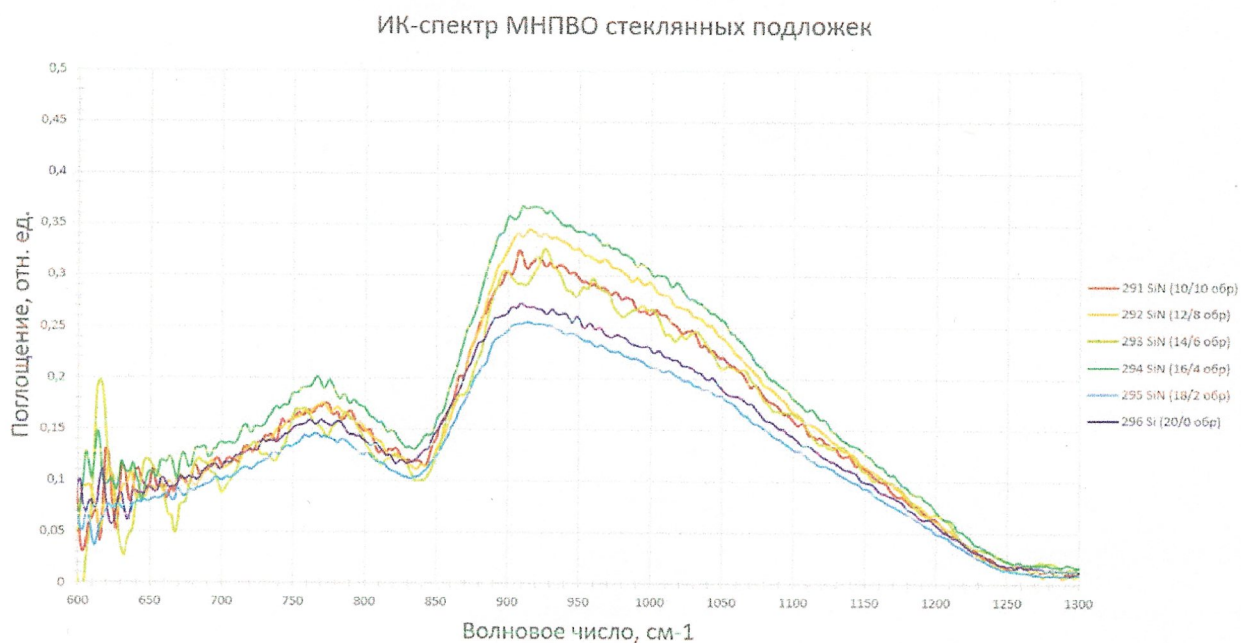


Рисунок 3 – ИК спектр МНПВО стеклянных подложек

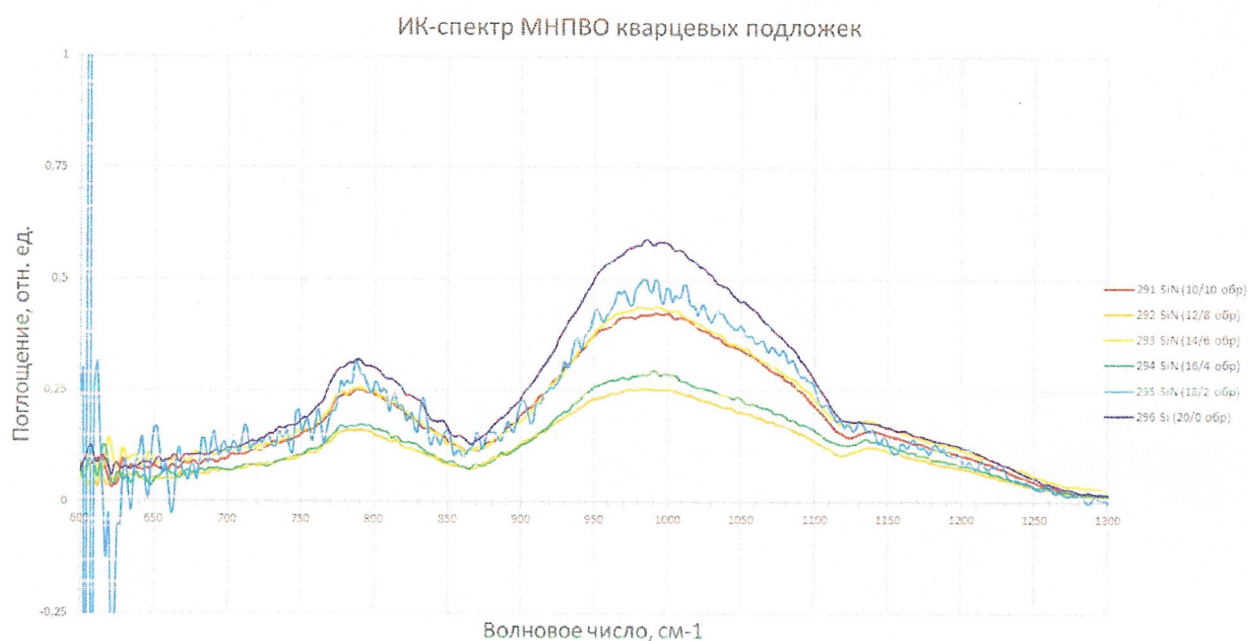


Рисунок 4 – ИК-спектр МНПВО кварцевых подложек

Каждый спектр был разложен на пики связей в программном обеспечении Fityk в диапазоне частот 600 – 1300 см^{-1} . На рисунках указаны волновое число и площадь пика. Под каждым графиком можно видеть погрешность между построенными пиками и спектром.

В данном программном обеспечении была использована подгонка по кривой. К набору данных, полученному на ИК-спектрометре с приставкой

МНПВО подгонялась модель, зависящая от настраиваемых параметров. Данная модель состоит из функций Гаусса, которые представляют собой пики связей.

Основываясь на результаты работ других исследований [18-21] можно подтвердить наличие идентифицированных функциональных групп, присутствующих в образцах. На спектрах можно наблюдать пики, соответствующие связям между атомами Si-N.

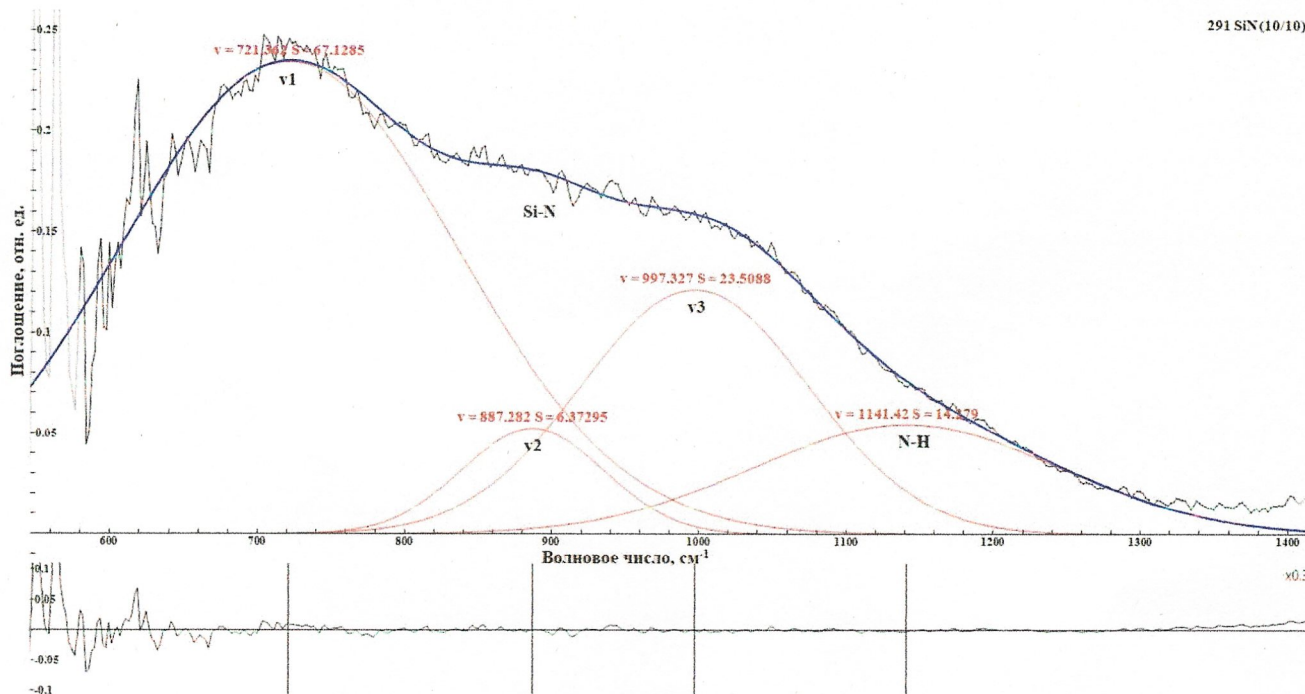


Рисунок 5 – Множественная гауссова составляющая ИК-спектра МНПВО образца 291 на стеклянной подложке

В качестве примера, формула, описывающая Гауссианы образца 291 на стеклянной подложке, взятая из программы fityk:

$$\begin{aligned}
 &0.234657 * \exp(-\ln(2) * ((x - 721.362)/134.373)^2) + \\
 &0.0523614 * \exp(-\ln(2) * ((x - 887.282)/57.1699)^2) + \\
 &0.121431 * \exp(-\ln(2) * ((x - 997.327)/90.9368)^2) + \\
 &0.0545143 * \exp(-\ln(2) * ((x - 1141.42)/123.034)^2) \quad (1)
 \end{aligned}$$

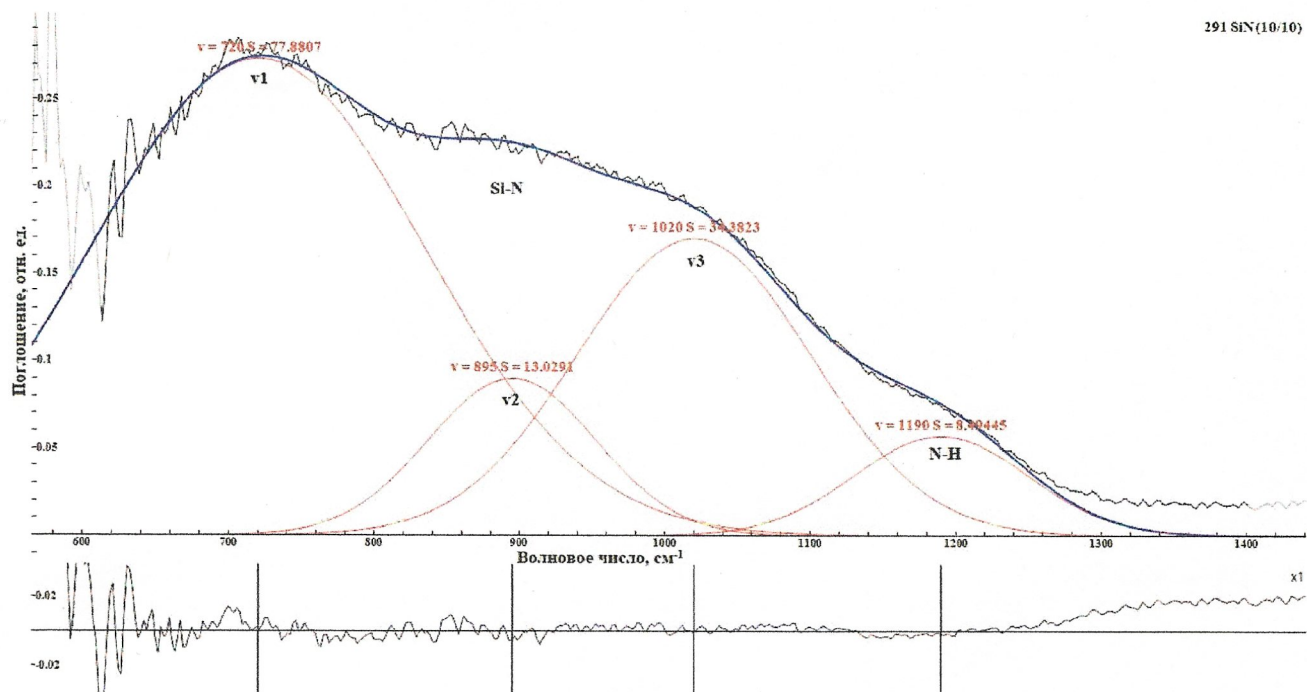


Рисунок 6 - Множественная гауссова составляющая ИК-спектра МНПВО образца 291 на кварцевой подложке

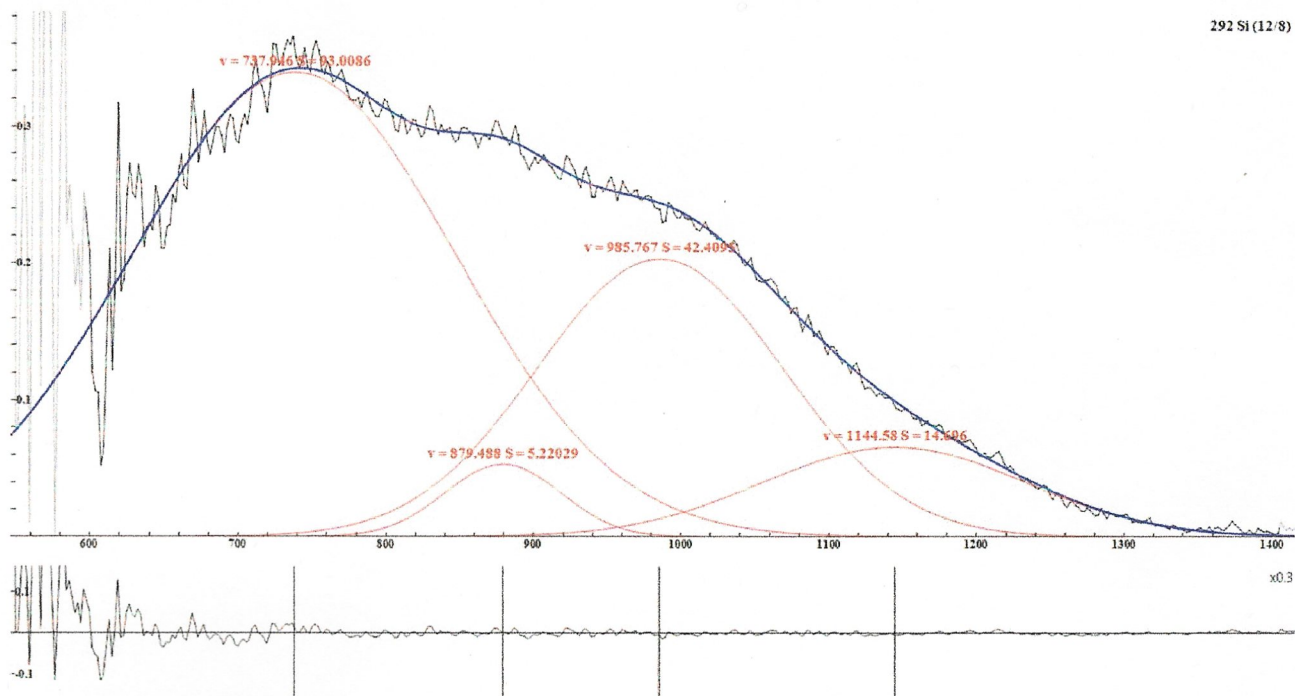


Рисунок 7 - Множественная гауссова составляющая ИК-спектра МНПВО образца 292 на стеклянной подложке

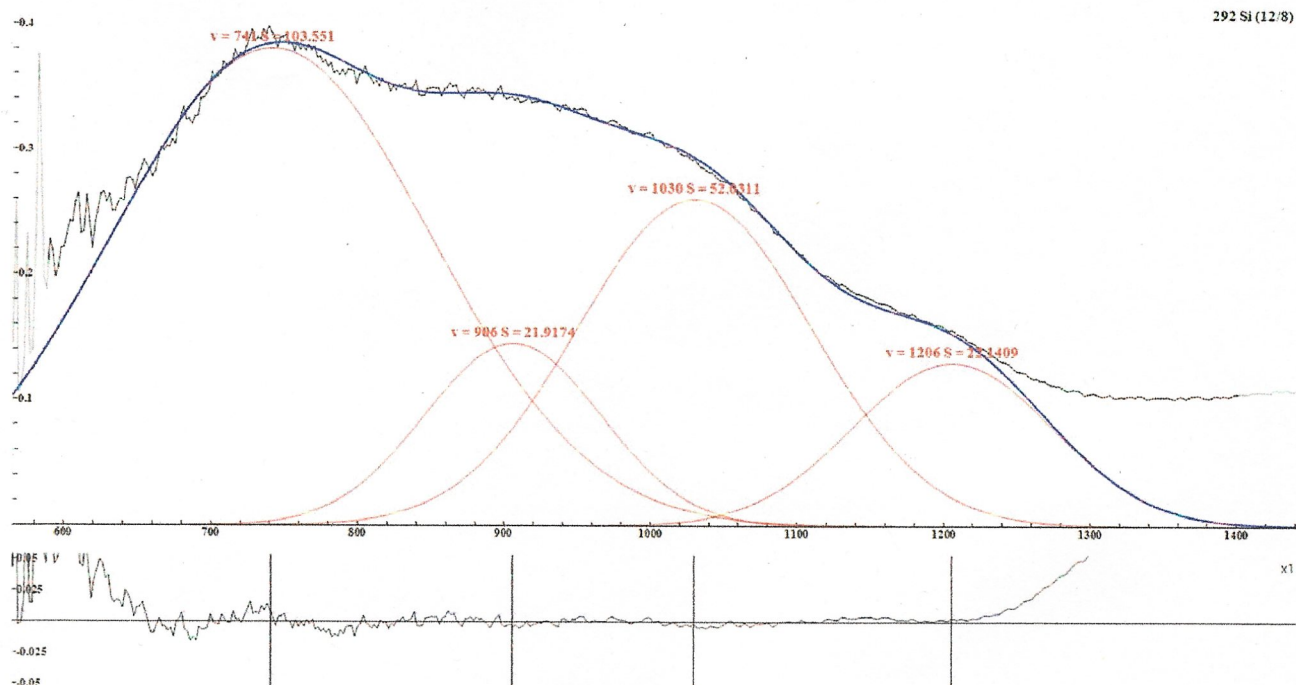


Рисунок 8 - Множественная гауссова составляющая ИК-спектра МНПВО образца 292 на кварцевой подложке

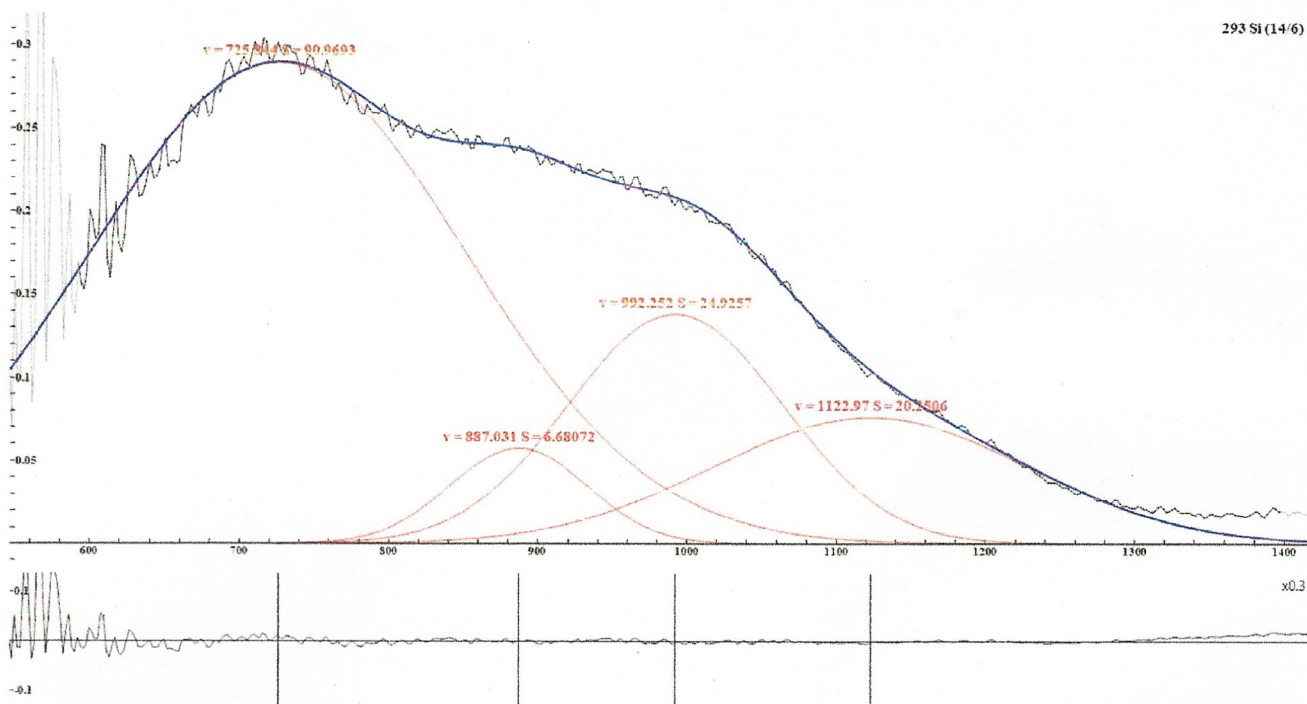
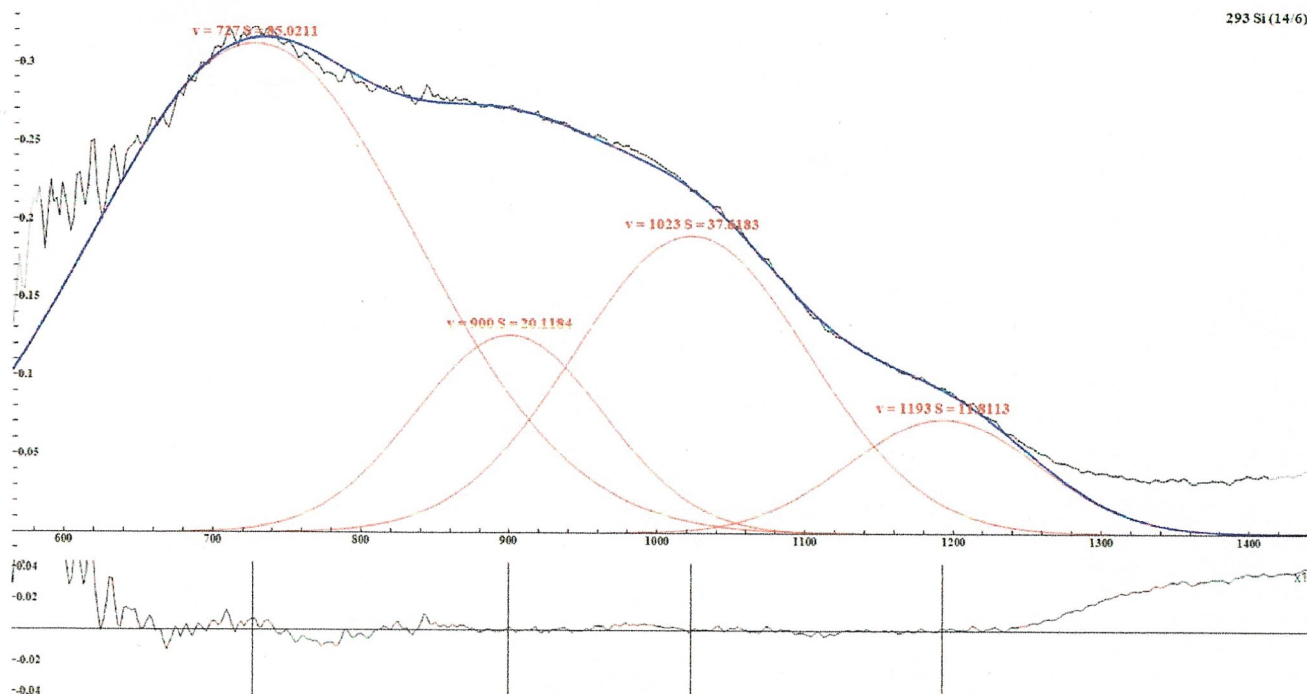
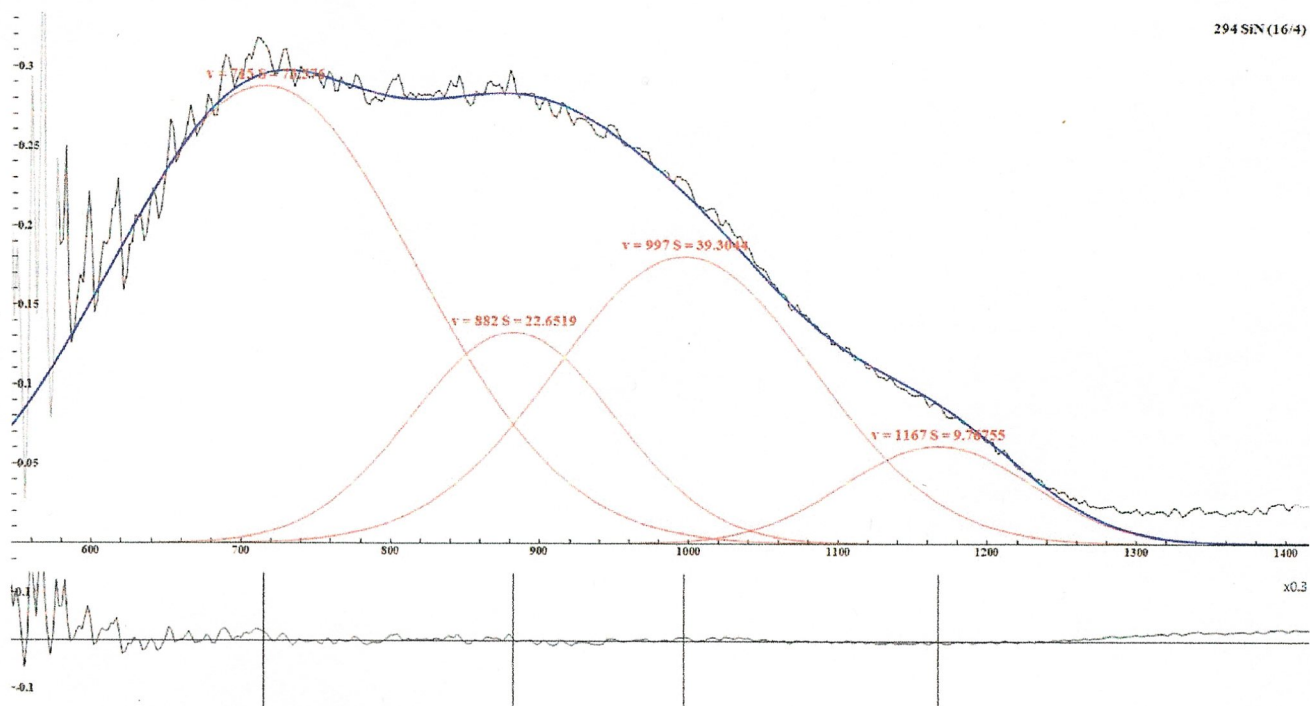


Рисунок 9 – Множественная гауссова составляющая ИК-спектра МНПВО образца 293 на стеклянной подложке



**Рисунок 10 - Множественная гауссова составляющая ИК-спектра
МНПВО образца 293 на кварцевой подложке**



**Рисунок 11 - Множественная гауссова составляющая ИК-спектра
МНПВО образца 294 на стеклянной подложке**

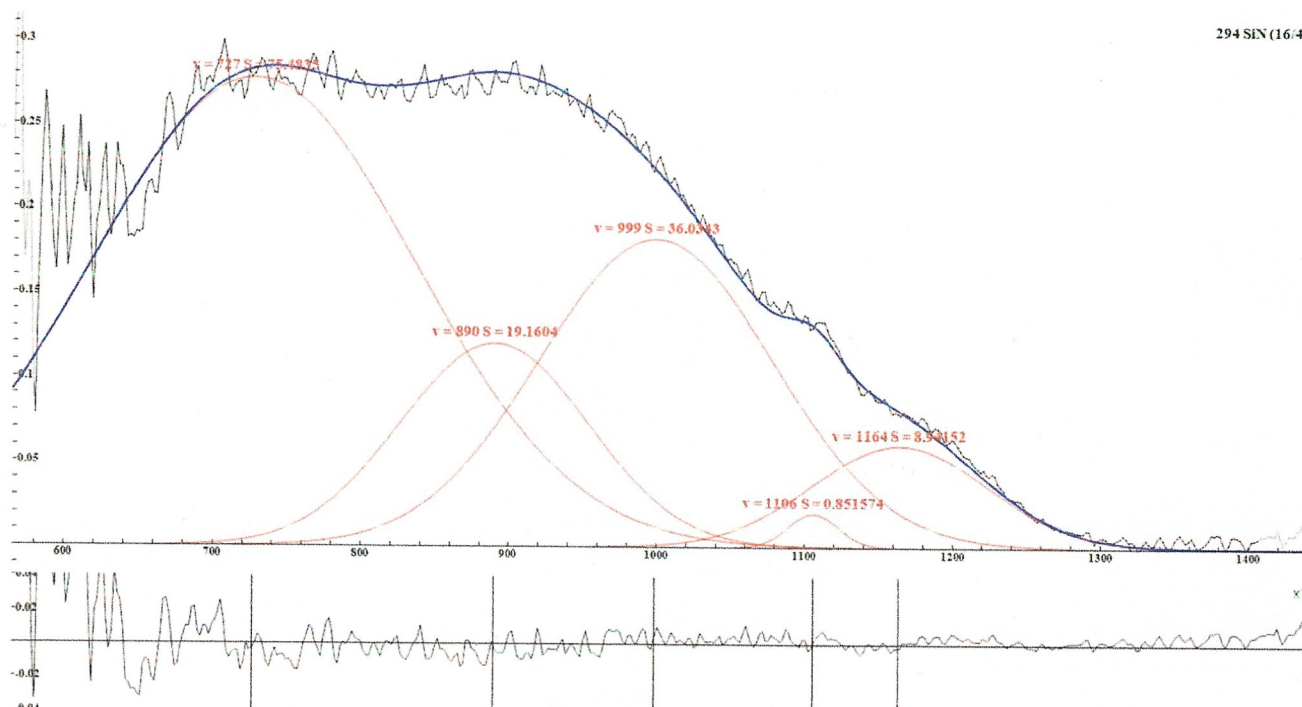


Рисунок 12 – Множественная гауссова составляющая ИК-спектра МНПВО образца 294 на кварцевой подложке

Сведем в таблицу значения высоты, центра и полуширины и положения пика ν_1 (Табл. 2). Плёнки на образцах 295 и 296 не являются плёнками нитрида кремния, что можно увидеть по их спектрам поглощения. Из-за малого количества азота или его отсутствия при напылении плёнок на подложки из силикатного стекла и кварца на этих подложках вместо тонких плёнок нитрида кремния образуются плёнки кремния.

Как видно из таблицы высота и полуширина первого пика максимальна у образца 292, полученного методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе при соотношении газов Ar и N (12/8). Следовательно, данный образец имеет наибольшую концентрацию связей Si-N по сравнению с другими образцами, а также наименьшую полуширину пика ν_1 по сравнению с остальными образцами, что говорит о меньшем количестве примесей в образце. Также центр пика данного образца смещен в сторону больших значений волнового числа, что указывает на увеличение энергии связи.

Таблица 2 – Характеристики пиков спектра НПВО для плёнок нитрида кремния

291 Si-N (10/10)	На стекле	На кварце
	v1	v1
Высота, о.е.	0.2346572	0.273
Центр, см ⁻¹	721.362	720
Полуширина, см ⁻¹	134.3726	134
292 Si (12/8)	На стекле	На кварце
	v1	v1
Высота, о.е.	0.3391408	0.38
Центр, см ⁻¹	737.946	741
Полуширина, см ⁻¹	128.8193	128
293 Si (14/6)	На стекле	На кварце
	v1	v1
Высота, о.е.	0.2894645	0.312
Центр, см ⁻¹	725.8444	727
Полуширина, см ⁻¹	147.6174	128
294 Si-N (16/4)	На стекле	На кварце
	v1	v1
Высота, о.е.	0.288	0.277
Центр, см ⁻¹	715	727
Полуширина, см ⁻¹	120	128

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ спектров НПВО тонких пленок нитрида кремния не показал значительного влияния материала подложки (стекло либо кварц) на полученные спектральные кривые.

В спектральном контуре от 550 см^{-1} до 1450 см^{-1} для образцов, полученных при соотношении реакционных газов 10:10, 12:8, 14:6 и 16:4, стабильно прослеживаются четыре индивидуальные составляющие (пики).

В компьютерной программе приближения суммой гауссиан *fytik* установлено, что первые три индивидуальные составляющие имеют максимумы в 730 см^{-1} , 900 см^{-1} и 1015 см^{-1} , которые надежно ассоциируются с Si-N колебательными связями, известными из литературы.

Анализ самого высокоамплитудного первого пика показал, что у образца, полученного при соотношении реакционных газов 12:8, он наблюдается в наибольшей степени, что характеризует такое соотношение газов оптимальным для осаждения. При этом положение максимума пика наиболее смещено в сторону больших значений волнового числа, что указывает на увеличение энергии связи.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Патент № 2568421 С1 Российская Федерация, МПК H01L 31/06, B82B 1/00. солнечный элемент на основе гетероструктуры смешанный аморфный и нанокристаллический нитрид кремния - кремний р-типа : № 2014130923/28 : заявл. 25.07.2014 :опубл. 20.11.2015 / В. С. Захвалинский, Е. А. Пилюк, Р. В. Гуни [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Белгородский государственный национальный исследовательский университет", (НИУ "БелГУ"). – EDN QGPTZT.

2. Карпушин, А. А. Кремний-кремниевая Si-Si-связь как глубокая ловушка для электронов и дырок в нитриде кремния / А. А. Карпушин, А. Н. Сорокин, В. А. Гриценко // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 103, № 3-4. – С. 189-193. – EDN VZSCXP.

3. Ситникова, В. Е., Практикум по колебательной спектроскопии: Учебное пособие / Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова, М.И. Фокина– СПб: Университет ИТМО, 2021. – 173 с.

4. Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 2004, John Wiley & Sons, Ltd

5. Ежевская, Т. ИК фурье-спектрометры со специализированными приставками (МНПВО, ИК-микроскоп и др.). Особенности измерений / Т. Ежевская, А. Бубликов // Аналитика. – 2012. – № 1(2). – С. 38-45. – EDNPIESMR.

6. Б.Н.Тарасевич, Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье: Пособие к спецпрактикуму по физико-химическим методам для студентов-дипломников кафедры органической химии / Б.Н.Тарасевич – М.: МГУ им. Ломоносова, 2012. – 22 с.

7. Смирнова, Н. Н. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / Н. Н. Смирнова, В. Ю. Чухланов ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2021. – 84 с.

8. Комов, А.П. ПРИМЕНЕНИЕ ИК СПЕКТРОМЕТРИИ МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ / А. П. Комов, И. В. Власова, Е. Н. Терехова // Вестник Омского университета. — 2018. — № 1. — С. 26-34. — ISSN 1812-3996. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/journal/issue/324203> (дата обращения: 09.06.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

9. Ежевская Т., Бубликов А. ИК-Фурье спектрометры со специализированными приставками (МНПВО, ИК-микроскоп и др.). Особенности измерений // Аналитика. 2012. Т. 2, № 1. С. 38–45.

10. Фатхуллина Д. Г., Жукова Е. В., Маргарянц Н. Б. Исследование слоя красителя методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения // Научно-технический вестник технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16, № 3. С. 416–421.

11. Садчикова Н. П., Арзамасцев А. П., Титова А. В., Балыклова К. С. Использование метода нарушенного полного внутреннего отражения в анализе стрептоцида и его лекарственных форм // Вестн. Воронеж. гос. унта. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 2. С. 150–152.

12. Балыклова К. С. Новые методы в оценке качества сульфаниламидов (дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, нарушенное полное внутреннее отражение, ближняя инфракрасная спектроскопия): автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук. М., 2011. 24 с.

13. Вениаминов, В. Н. Терминологический словарь по электронной технике / В. Н. Вениаминов, Г. Н. Грязин и др. / Под ред. Г. Н. Грязина и И. П. Жеребцова— СПб.: Политехника, 2001.— 783 с.

14. Интегрированные технологии функциональных микро и наноструктур : монография / А. П. Достанко [и др.] ; под ред. акад. НАН Беларуси А. П. Достанко. - Минск :Бестпринт, 2013. - 216 с. : ил. - ISBN 985-.

15. Получение с помощью характеристик магнетронного разряда слоев нитрида кремния стехиометрического состава и с пересыщением по кремнию /

Д. В. Журавский, Г. П. Ласкин, К. В. Мисюк, С. Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2013. – № 7. – С. 98-103. – EDNRDHLQZ.

16. Суханов А. Б., Чудинов Б. М. Низкоэмиссионное покрытие, нанесенное на прозрачную подложку: патент Росс. Федерации № 2190692 С1 от 13.03.2001, опубликован 10.10.2002.

17. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. М.: Техносфера, 2014. - 256 с.

18. Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films / G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, M. A. Green // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104, No. 10. – P. 104310. – EDN JUHFPX.

19. Effect of annealing treatments on photoluminescence and charge storage mechanism in Silicon-Rich SiNx: H films / B. S. Sahu, F. Delachat, A. Slaoui [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2011. – Vol. 6, No. 1. – P. X1-10. – DOI 10.1186/1556-276X-6-178. – EDN PHNXUB.

20. Исследование влияния структуры плазмохимического нитрида кремния на маскирующие свойства / В. И. Гармаш, В. И. Егоркин, В. Е. Земляков [и др.] // Известия высших учебных заведений. Электроника. – 2014. – № 5(109). – С. 33-38. – EDN SWEPYV.

21. Кутков, И. В. Качественный и количественный анализ пленок нитрида кремния методом ИК-спектроскопии / И. В. Кутков, М. И. Пехтелев // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – № 1(31). – С. 92-94. – EDNSFKOZH.