Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i3.456

Исследование метода термального атомно-слоевого осаждения для создания функциональных покрытий TiO_2 на макропористой кремниевой подложке

Т.К. Турдалиев*, Р.Х. Ашуров, Х.Х. Зохидов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Received 15.09.2023, revised 30.09.2023

* Corresponding author: e-mail: temurturdaliev@gmail.com, Phone +998 97 747 85 24

Макропористая кремниевая подложка, полученная электрохимическим травлением, характеризуется равномерным распределением пор. Для нанесения пленки TiO_2 применен метод термального атомно-слоевого осаждения, также исследованы особенности процесса и оптимизированы его параметры. Результаты исследования подтверждены спектральной эллипсометрией, сканирующей электронной микроскопией и элементным анализом с использованием SEM EDS. Исследования показывают эффективность метода для однородного нанесения тонких пленок TiO_2 на макропористые кремниевые подложки.

Ключевые слова: тонкая пленка, оксид титана, макропористый кремний, атомно-слоевое осаждение, сканирующая электронная микроскопия, спектральная эллипсометрия.

The macroporous silicon substrate was obtained through electrochemical etching and exhibited a uniform distribution of pores. For the deposition of the TiO_2 film onto substrate, the thermal atomic layer deposition (ALD) method was applied, and the process characteristics were examined and optimized. The research were substantiated through spectral ellipsometry, scanning electron microscopy, and elemental analysis using SEM EDS. This studies showed the efficiency of the ALD method in achieving the homogeneous deposition of thin TiO_2 films onto macroporous silicon substrates.

Keywords: thin film, titanium dioxide, macroporous silicon, atomic layer deposition, scanning electron microscopy, spectral ellipsometry.

I. Введение

Исследование и контроль нанесения тонких пленок оксида титана (TiO_2) на различные поверхности представляют собой актуальную задачу в современной науке и технологии. Тонкие пленки TiO_2 обладают уникальными физическими и химическими свойствами [1, 2], что делает их весьма востребованными в различных областях научных исследований и промышленных приложений, таких как фотокатализ [3], фотоэлектрика [4], микро- и наноэлектроника [5]. Пленки TiO_2 прозрачны для видимого света и обладают отличным оптическим пропусканием, особый интерес вызывает их способность функционировать как самоочищающийся материал. Это связано с совместным появлением супергидрофильных и супергидрофобных доменов на одной и той же поверхности материала [6]. Это уникальное явление обладает потенциалом для разнообразных современных приложений, включая область солнечной энергетики, в частности, фотовольтаику.

Существует ряд методов нанесения тонких пленок TiO_2, таких как атомно-слоевое осаждение (ALD) [7, 8], импульсное лазерное осаждение [9], химико-лучевая эпитаксия [10], золь-гель метод [11] и другие.

Метод атомно-слоевого осаждения выделяется как один из наиболее мощных способов формирования слоев оксидов металлов и не только. Он об-

ладает уникальными характеристиками, такими как независимость от геометрии подложки и применимость к различным типам подложек, включая образцы с трехмерной структурой и пористыми материалами.

Преимущество ALD также заключается в его способности обеспечивать однородность толщины наносимых слоев по всей поверхности и изменять их химический состав в широком диапазоне параметров. Кроме того, температуры роста слоев могут быть сравнительно низкими по сравнению с другими методами, что делает ALD подходящим для нанесения покрытий на изделия, требующие особой температурной обработки.

В настоящее время исследование осаждения слоев TiO_2 на поверхностях сложной морфологии является актуальным и обусловлено потенциальными применениями таких слоев, например, как буферных для улучшения адгезии других материалов. Примером таких применений может быть производство микроэлектромеханических систем [12] или биомедицинских изделий, где TiO_2 слои способствуют улучшению биосовместимости и продолжительности службы титановых имплантатов [13].

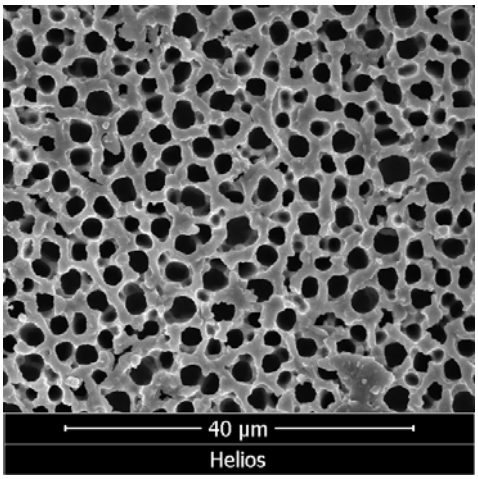
Исследование процесса нанесения оксида титана на макропористый кремний представляет особый научный интерес. В последние десятилетия пористые материалы приобретают все более важное значение в различных областях применения, что обусловлено высоким отношением их поверхности к объему. Особое внимание уделяется созданию пористых полупроводников и разработке устройств на их основе. Высокое отношение поверхности к объему играет ключевую роль в увеличении чувствительности и эффективности датчиков и других устройств в данной области исследований. В качестве примера можно привести высокочувствительные газовые сенсоры, на основе пористого кремния, описанные в работах [14, 15].

II. Описание объекта и методов исследования

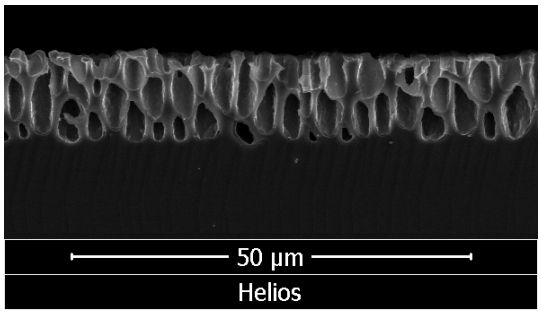
Макропористая кремниевая подложка получена с применением электрохимического травления согласно стандартной методике, описанной в [16]. Хорошо известно, что свойства такой подложки, полученной этим методом, зависят от нескольких фундаментальных параметров, включая состав электролитического раствора, время экспозиции, интенсивность электрического тока и ряд характеристик исходной монокристаллической кремниевой пластины.

Для изготовления макропористой кремниевой подложки была выбрана низкоомная пластина монокристаллического кремния *p*-типа с ориентацией (100). Электролит для проведения процесса травления был приготовлен смешиванием плавиковой кислоты, этилового спирта и дистиллированной воды в одинаковых пропорциях. В этом эксперименте мы использовали графитовый стержень в качестве электрода. Процесс травления длился 20 мин при интенсивности электрического тока 36 мА/см².

Полученные образцы макропористой кремниевой подложки были подвергнуты тщательному анализу с использованием сканирующего электронного микроскопа Helios NanoLab 660i.



а



б

Рисунок 1. Микрофотографии поверхности (а) и продольного среза (б) образца макрапористого кремния.

Как можно наблюдать на микрофотографии, представленной на рис. 1а, полученной сканирующим электронным микроскопом (СЭМ), структура поверхности характеризуется равномерным распределением пор по всей поверхности

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

с минимальными отклонениями в размерах пор. Средний диаметр пор составляет 2 микрометра. Дополнительное исследование продольного среза образцов выявило, что морфология макропористой кремниевой подложки представлена как ровными вертикальными цилиндрическими порами, так и горизонтально направленными трубчатыми порами с глубиной пористого слоя в 11 микрометров (рис. 1б).

Для осаждения TiO_2 на подготовленную поверхность подложки был применён метод термального ALD с использованием установки SI PEALD производства компании SENTECH Instruments GmbH. В данном процессе в качестве химических прекурсоров использовали тетраизопропоксид титана (TTIP) и воду (H_2O). Транспортным газом и газом продувки служил азот (N_2).

Процесс осаждения методом ALD на пористых материалах характеризуется рядом важных особенностей. Во-первых, требуется точная настройка продолжительности импульсов подачи прекурсора в камеру реактора, чтобы обеспечить его равномерное проникновение и реакцию с доступной поверхностью, включая внутренние поры материала.

Критическим аспектом является также обеспечение полного удаления остатков не прореагировавшего прекурсора из внутренних пор при каждом цикле осаждения. В противном случае процесс роста пленок может сопровождаться образованием дефектов в структуре материала и неравномерным распределением толщины наносимой пленки по всей поверхности. Эти аспекты следует учитывать при оптимизации процесса ALD для макропористого кремния. Для достижения оптимальных условий роста пленок TiO_2 на макропористом кремнии был использован Байесовского метод

Параметры процесса были следующими: поток азота составил 120 стандартных кубических сантиметров в минуту, давление в реакторе поддерживалось на уровне 60 паскалей, температура подложки составляла 150°C, каждый цикл процесса длился 6300 миллисекунд. Секвенсер, используемый в процессе, включал в себя 7 шагов и имел следующую последовательность: начальная продувка длительностью 510 мс, затем следовало введение TTIP продолжительностью 470 мс, затем производилась очистка газовой среды в течение 3450 мс, далее следовало введение H_2O в течение 1360 мс, и снова производилась очистка продувкой в течение 510 мс. Осаждение было проведено в течение 1060 циклов данного процесса.

III. Описание и анализ результатов

Полученные образцы детально анализировали с использованием сканирующей электронной микроскопии для визуального изучения морфологии образцов и выявления их структурных особенностей, спектральной эллипсометрией для измерения толщины пленки, а также SEM EDS для анализа элементного состава пленки.

Метод спектральной эллипсометрии предоставляет возможность высокоточного измерения толщины пленки, преимущественно на ровных участках образца. Для последующего измерения толщины слоя TiO_2 был использован дополнительный образец-спутник, созданный из того же фрагмента пластины, на котором формировался пористый кремний.

Спектральную эллипсометрию проводили на оборудовании SENTECH INSTRUMENTS SER850, последующий анализ данных осуществляли с использованием программного обеспечения SenResearch4. Для анализа эллипсометрических спектров Ψ и Δ слоя TiO_2 мы использовали модель осциллятора Таука-Лоренца. При составлении модели учитывали наличие естественной оксидной пленки кремния между подложкой кремния и слоем TiO_2. Измерения проводили в широком диапазоне длин волн 240–1000 нм при угле падения 70°.

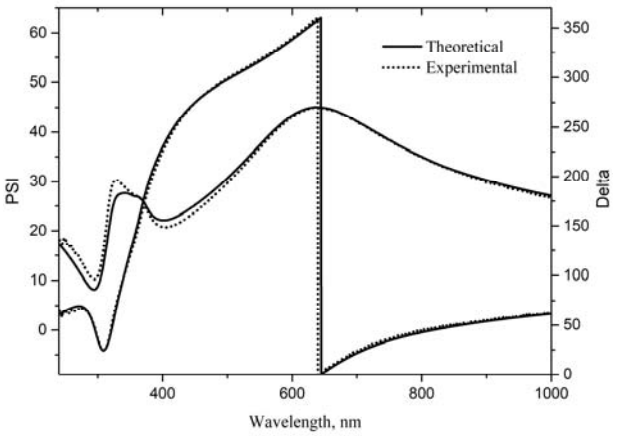


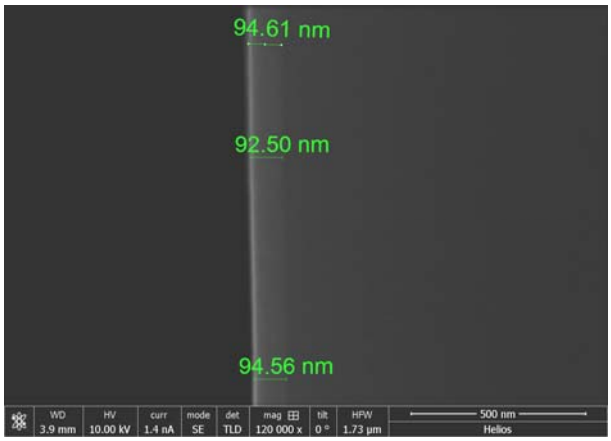
Рисунок 2. Графики аппроксимации экспериментальных и теоретических эллипсометрических параметров Ψ и Δ слоя.

Как видно на рис. 2, аппроксимации экспериментальных и теоретических эллипсометриче-

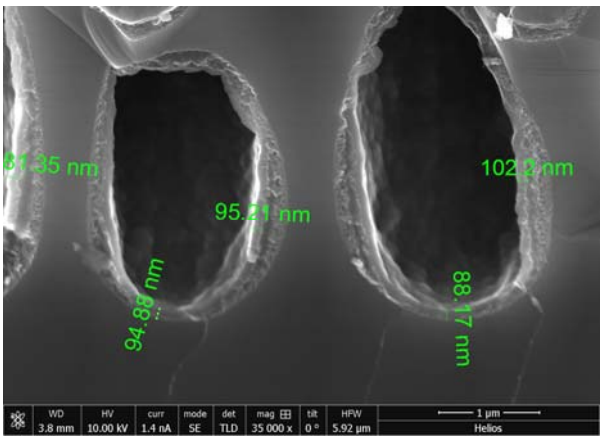
©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

ских параметров имеют минимальное отклонение и указывают на толщину пленки TiO_2 в районе 94 нм.

Микрофотографии продольных срезов образцов, покрытых пленкой TiO_2 и полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа Helios NanoLab 660i, показали равномерный рост пленки и незначительное изменение толщины не только в вертикально ориентированных трубчатых порах, но и в горизонтально ориентированных порах. Как видно из рис. 3 (а-б), граница между подложкой и выращенной на ней пленкой четко видна. Мы наблюдаем, что толщина слоя внутри горизонтальных пор варьируется в пределах от 82 до 102 нм, однако на поверхности этот разброс гораздо меньше и составляет приблизительно 94 нм, что соответствует результатам, полученным с использованием метода спектральной эллипсометрии.



а



б

Рисунок 3. СЭМ изображения продольных срезов образцов: а) поверхности пластины и б) внутренней части пор.

Кроме того, проведен элементный анализ с использованием метода SEM EDS в трех ключевых точках, что наглядно продемонстрировано на рис. 4: внутри объема кремния (обозначено как "EDS Spot 1"), на границе между кремнием и пленкой (обозначено как "EDS Spot 2"), а также непосредственно на поверхности пленки (обозначено как "EDS Spot 3").

Подробные результаты этого элементного анализа представлены в таблицах 1-3, где указаны массовые доли кремния, титана и кислорода в точках измерения. Мы наблюдаем увеличение содержания титана и кислорода по мере перемещения зонда от объема кремния к поверхности пленки. Это наблюдение позволяет сделать вывод о том, что состав пленки включает в себя оксиды титана.

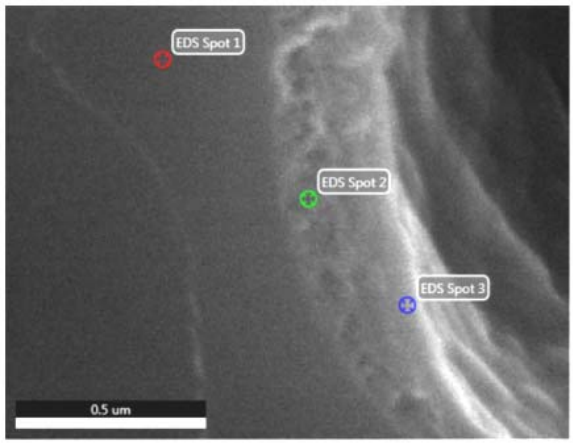


Рисунок 4. SEM EDS в трех точках: EDS Spot 1 в объеме кремния, EDS Spot 2 на границе между кремнием и пленкой и EDS Spot 3 непосредственно на поверхности пленки.

Таблица 1. Элементный состав на точке EDS Spot 1.

Element	Weight, %	Atomic, %
O	13.3	21.22
Si	86.7	78.78

Таблица 2. Элементный состав на точке EDS Spot 2.

Element	Weight, %	Atomic, %
O	33.15	49.14
Si	50.81	42.91
Ti	16.05	7.95

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

Таблица 3. Элементный состав на точке EDS Spot 3.

Element	Weight, %	Atomic, %
O	26.44	42.22
Si	49.25	44.81
Ti	24.31	12.97

Важно отметить, что присутствие массовой доли кремния на поверхности пленки объясняется размерами зонда, который считывает информацию из более обширного объема, чем толщина слоя TiO_2. Наличие же кислорода в таблице 1 является следствием появления на поверхности скола пластины естественной оксидной пленки.

IV. Заключение

Метод термального ALD был успешно применен для нанесения пленки TiO_2 на макропористую кремниевую подложку. Оптимизация процесса ALD позволила добиться равномерной толщины пленки TiO_2, составившей примерно 94 нм. Это было подтверждено как спектральной эллипсометрией, так и сканирующей электронной микроскопией.

Анализ элементного состава пленки с использованием SEM EDS подтверждает присутствие оксидов титана в пленке TiO_2. Наблюдение увеличения содержания титана и кислорода по направлению от внутреннего объема кремния к поверхности пленки подтверждает успешное осаждение TiO_2.

Таким образом, результаты данного исследования подчеркивают эффективность метода термального ALD для нанесения однородных и устойчивых пленок TiO_2 на макропористую кремниевую подложку. Полученные результаты могут быть применены в областях фотоники, сенсорики и фотокатализа, а также могут послужить отправной точкой для дальнейших исследований в области разработки новых функциональных материалов.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность администрации Института прикладной физики при Техническом университете Берг академии Фрайберга за предоставление доступа к сканирующему электронному микроскопу, который использовался для создания микрофотографий, примененных в данной статье.

Метаданные

Study of the thermal ALD method for creating functional TiO_2 coatings on a macroporous silicon substrate

T.K. Turdaliev, R.Kh. Ashurov, Kh.Kh. Zokhidov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The macroporous silicon substrate was obtained through electrochemical etching and exhibited a uniform distribution of pores. For the deposition of the TiO_2 film onto substrate, the thermal atomic layer deposition (ALD) method was applied, and the process characteristics were examined and optimized. The research were substantiated through spectral ellipsometry, scanning electron microscopy, and elemental analysis using SEM EDS. This studies showed the efficiency of the ALD method in achieving the homogeneous deposition of thin TiO_2 films onto macroporous silicon substrates.

Keywords: thin film, titanium dioxide, macroporous silicon, atomic layer deposition, scanning electron microscopy, spectral ellipsometry

Литература (References)

[1] M.T. Abdullah, H.F. Dagher, A.N. Abd. Phys.: Conf. Ser. **1999**, 012131 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/1999/1/012131

[2] Reema Agarwal, S.L. Himanshu, S. Patel, C. Chander, M.S. Dhaka. Vacuum **177**, 109347 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109347

[3] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, J. Phys. Chem. B **107**, No.19, 4545 (2003).

[4] Falah H Ali and Dheyaa B Alwan. J. Phys.: Conf. Ser. **1003** 012077 (2018). DOI 10.1088/1742-6596/1003/1/012077.

[5] S.A.Campbell, David C. Gilmer, Xiao-Chuan Wang, Ming-Ta Hsieh, Hyeon-Seag Kim, W.L. Gladfelter and Jinhua Yan. IEEE Transactions on Electron Devices **44**, 104 (1997). DOI:10.1109/16.554800

[6] Swagata Banerjee, D. Dionysios, Suresh C. Pillai. Applied Catalysis, B: Environmental, **176-177**, 396 (2015). DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.

[7] H. Kim, S.M. Rossnagel. J. Vac. Sci. Technol. **20**, No.3, 802 (2002). DOI: 10.1116/1.1469009

[8] S.M. Rossnagel, A. Sherman, F. Turner. J. Vac. Sci. Technol. B **18**, No.4, 2016 (2000). https://doi.org/10.1116/1.1305809

[9] S. Murugesan, P. Kuppusami, N. Parvathavarthini, E. Mohandas. Surface and Coatings Technology **201**, Issue 18, 7713 (2007). ISSN0257-8972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.004

[10] A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse, Thin Solid Films, **515**, Issues 7–8, 3439, (2007) ISSN0040-6090, DOI: 10.1016/j.tsf.2006.10.106

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

[11] Touam T, Znaidi L, Vrel D, Ninova-Kuznetsova I, Brinza O, Fischer A, Boudrioua A., Coatings, **3**(1):49, (2013) DOI: 10.3390/coatings3010049
[12] R.L. Puurunen, T. Sajavaara, E. Santala, V. Miikkulainen, T. Saukkonen, M. Laitinen, M. Leskelä. Journal of Nanoscience and Nanotechnology **11**, No.9, 8101 (2011). DOI: 10.1166/jnn.2011.5060
[13] Francesca Visentin, Naida El Habra, Monica Fabrizio, Nicola Brianese, Rosalba Gerbasi, Luca Nodari, Valentina Zin, Alessandro Galenda. Surface and Coatings Technology **378**, 125049 (2019). ISSN0257-8972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125049
[14] Raied K. Jamal, Falah A-H. Mutlak, Fouad Tarq Ibrahim, Uday M. Nayef. Optik, **218**, 164971, (2020) ISSN0030-4026, DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.164971
[15] Tijin Thomas, Y. Kumar, Jesús Alberto Ramos Ramón, V. Agarwal, Selene Sepúlveda Guzmán, R. Reshmi, Soorya Pushpan, Shadai Lugo Loredo, K.C. Sanal. Vacuum, **184**, 109983 (2021). ISSN0042-207X, DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109983
[16] V.M. Rotshteyn, T.K. Turdaliev, Kh.B. Ashurov. J Appl Spectrosc **89**, 43 (2022). DOI: 10.1007/s10812-022-01323-7

Макроғовваклик кремний тагликда термал атом қатламлаб ўстириш усули билан TiO_2 функционал қатламларни олиш ва тадқиқ қилиш

Т.К. Турдалиев, Р.Х. Ашуров, Х.Х. Зохидов

ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Макроғовваклик кремний таглиги, электрокимёвий емирилиш усули билан олинди ва тагликда ғовваклар тақсимоти ўрганилди. TiO_2 қатламларини ўстиришда термал атомғқатламлаб ўстириш усули қўлланилди, бунда жараён хусусиятлари ўрганилиб унинг параметрлари оптималлаштирилди. Тадқиқот натижалари спектрал эллипсометрия, сканерловчи электрон микроскоп ва SEM EDS ёрдамидаги элемент тахлили билан тасдиқланди.

Калит сўзлар: юпқа қатламлар, титан диоксиди, макроғовваклик кремний, атом қатламлаб ўстириш, сканерловчи электрон микроскоп, спектрал эллипсометрия

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.