

## ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРФЕЙСІВ Cr/Si(001)

В. В. Бученко, А. О. Голобородько  
*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем,  
вул. Володимирська, 60, Київ, 01601, Україна,  
e-mail: angol@univ.kiev.ua*

(Отримано 16 вересня 2015 р., в остаточному вигляді — 21 березня 2016 р.)

Досліджено вплив хрому на зміну оптичних характеристик інтерфейсів Cr/Si(001) за їх окислення. На основі експериментально вимірянних значень еліпсометричних параметрів  $\rho$  і  $\Delta$  розраховано оптичну провідність інтерфейсів, пов'язану з міжзонними переходами, в інтервалі від 1 до 4.5 еВ. Виявлено, що окислення суттєво впливає на оптичну провідність плівок хрому товщиною до 2 нм.

**Ключові слова:** еліпсометричні параметри, оптична провідність, окислення.

PACS number(s): 68.55.jd, 71.35.Cs, 78.20.-e

### I. ВСТУП

Останнім часом велику увагу приділяють інтерфейсам метал/кремній у зв'язку з їх використанням у сучасній мікро- та наноелектроніці. А самі дослідження, що стосуються взаємодії кремнію або його оксиду і металів, є актуальними, оскільки кремній використовують як основний компонент в електронних пристроях [1]. Крім того, зазначимо необхідність отримання омичних контактів для мікроелектронної промисловості [2] та можливість одержання фото- або електрохімічних комірок [3].

Система Cr/Si є надзвичайно цікавою у зв'язку з винятково високою стабільністю силіцидів хрому [4]. До того ж хром часто використовують і в плівковій електроніці [5] — сам або в комбінації з іншими діелектричними матеріалами. Так, у праці [6] показано, що наявність субмоношарового покриття хрому на поверхні кремнію може стимулювати зростання нанометрових плівок оксиду кремнію вже за температур трохи вищих від кімнатної або навіть за кімнатної температури. Нагадаємо, що окислення складається з таких елементарних процесів, як: адсорбція молекули кисню, її дисоціація, дифузія атомів кисню, що утворилися на поверхні внаслідок дисоціації в глибину, та утворення зв'язків між атомами кисню та кремнію. У разі наявності на поверхні субмоношарового покриття хрому перші три процеси, які контролюють швидкість утворення оксиду, відрізнятимуться від таких, що відбуваються на чистій поверхні Si(001).

Автори праці [7] зафіксували появу оксидів кремнію та хрому в системі 1 МШ Cr/Si(001) при витримках у молекулярному кисні набагато порядків менших, ніж на чистих поверхнях Si(001), та на поверхнях товстих плівок хрому. У результаті висунуто гіпотезу, згідно з якою хром виступає як прискорювач окислення кремнію. При цьому з погляду побудови сенсорів оптичного випромінювання не розв'язаним залишилося питання поведінки фундаментальних оптичних констант, таких, як показники заломлення та поглинання залежно від ступенів покриття кремнію

хромом. Тому метою цієї роботи було дослідити вплив товщини плівки хрому на оптичні константи системи Cr/Si(001) і визначити вплив окислення на ці значення.

### II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

#### A. Експериментальні дослідження

Експериментальні дослідження виконували в робочій камері установки з безмасляною відкачкою (базовий тиск  $10^{-9}$  Торр). Контроль за складом атмосфери залишкових газів та чистотою кисню й аргону, що напускалися під час дослідження в робочу камеру, здійснювали за допомогою квадрупольного масспектрометра MS-7303.

Під час досліджень як підкладку використовували кремній  $p$ -типу, легований бором (питомий опір становив  $1 \div 10$  Ом·см). Відсутність забруднень на поверхні контролювали методами електронної оже-спектроскопії. Очищали поверхню зразка йонним розпорощенням йонів аргону з енергією 10 кеВ і наступним високотемпературним відпалом методом спалаху (температура раптово підвищувалася до  $1200^\circ\text{C}$ , а далі знижувалася до кімнатної зі швидкістю  $20^\circ\text{C}$  за хвилину). Хром наносили на поверхню Si (001) методом термічного наплення із прямоканального джерела. Було виготовлено зразки з товщиною плівки хрому 40 нм, 2 нм, 1 моношар (МШ) та 0.5 МШ. Чисту кремнієву підкладку використовували для порівняння.

Оптичні характеристики інтерфейсів Cr/Si(001) досліджували в спектральному інтервалі  $0.28 \div 1.2$  мкм ( $1 \div 4.5$  еВ) за допомогою спектральної еліпсометрії, використовуючи метод Бітті [8]. Відзначимо, що, досліджуючи надтонкі плівки, потрібно визначати еліпсометричні параметри в околі кута Брюстера, при цьому найліпше співвідношення сигнал-шум досягається за  $\Delta \approx 90^\circ$  [9]. Одночасно були експериментально виміряні еліпсометричні параметри  $\Delta$  і  $\rho = \text{tg } \psi$

за різних довжин хвиль та на їх основі розраховували комплексні показники заломлення  $n$  і поглинання  $\kappa$  [8]. На основі отриманих показників заломлення і поглинання розраховували оптичну провідність  $\sigma$  [10]:

$$\sigma(h\nu) = \frac{c}{\lambda} n \kappa, \quad (1)$$

де  $c$  — швидкість світла,  $\lambda$  — довжина хвилі. Похибки у визначенні  $\sigma$  суттєво залежали від області спектра, у якій проводили вимірювання. Так, в ультрафіолетовій і видимій областях спектра вони не перевищували 1.5%, а в ІЧ-діапазоні спектра зростали до 2÷2.5%.

### В. Моделювання

У наявних на сьогодні для опису середовищ подібного типу добре себе зарекомендувала модель багат шарової структури з різними товщинами та ефективними показниками заломлення [11, 12], яку ми взяли за основу, додатково вводячи поглинання середовища [13]. Із урахуванням сказаного було обрано модель (рис. 1), що містить інтерфейсний шар Cr/Si та підкладку.

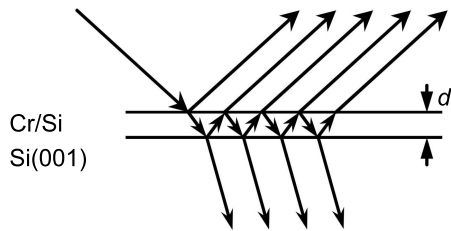


Рис. 1. Схема розсіювання світла в системі плівка/підкладка.

Відповідно до такого наближення загальний коефіцієнт відбиття системи визначатиметься таким виразом:

$$R = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-j2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-j2\beta}}, \quad (2)$$

де  $r_{01}$  та  $r_{12}$  — комплексні коефіцієнти відбиття на границях розділення середовищ,  $\beta$  — фазова товщина інтерфейсного шару Cr/Si(001) [8, 13]. Із (2) видно, що в загальній інтенсивності відбитої хвилі вже є фазовий множник, який відповідає набігу фази при поширенні хвилі в багат шаровому середовищі. Це, своєю чергою, означає можливість виникнення інтерференційних явищ і проявляється у вигляді осциляцій спектральних залежностей коефіцієнта відбиття [13]. При цьому доцільно очікувати, що кожна спектральна залежність точно визначається типом структури, а отже, за ходом такої кривої можна однозначно встановити пошаровий склад таких структур.

При інтерпретації еліпсометричних даних доводиться розв'язувати як пряму задачу еліпсометрії, коли за відомими характеристиками відбивальної системи

обчислюють еліпсометричні параметри відбитої світлової хвилі, так і зворотну, коли за вимірними значенням поляризаційних характеристик відбитої хвилі знаходять параметри досліджуваної системи. Потрібно зазначити, що для розв'язку оберненої задачі із знаходження показників заломлення й поглинання плівки виникає необхідність розв'язувати трансцендентне рівняння (2). Для цього використано метод діаграм, який уперше застосували для аналізу системи “прозора плівка-поглинальна підкладка” на прикладі системи “монокристалічний кремній з оксидною плівкою на ньому” [14]. Обчислюють еліпсометричні параметри для фіксованого кута падіння рівняння і, варіюючи одну з характеристик системи (наприклад, товщину шару або його показник заломлення тощо), досліджують збіжність рівняння (2) за фіксованих значень інших параметрів. Отримані значення відкладають на номограмі, яка в підсумку являтиме сімейство кривих, кожній з яких відповідають певні характеристики системи при змінній одній з них.

### ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Були виміряні еліпсометричні параметри поблизу головного кута падіння  $\rho$  та  $\Delta$  інтерфейсів Cr/Si різної товщини (рис. 2).

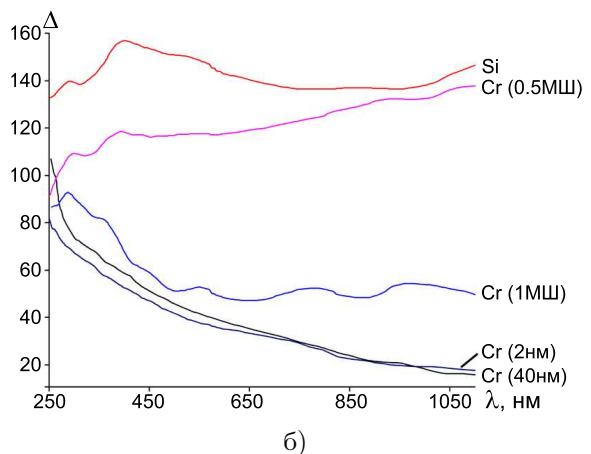
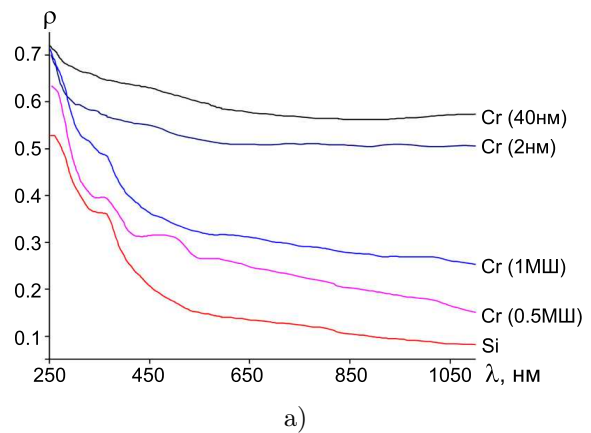


Рис. 2. Спектральна залежність еліпсометричних параметрів  $\rho$  (а) та  $\Delta$  (б).

Зазначимо, що перегин на спектральних залежностях  $\rho$  близько 362 нм у спектрах Cr/Si, товщиною до 2 нм пов'язаний із поглинанням у кристалічному кремнії [8]. Як видно з рис. 2, спектральна еліпсометрія забезпечує розрізнення інтерфейсів Cr/Si залежно від товщини плівки хрому. Зауважимо, що подальше збільшення товщини (понад 2 нм) майже не впливає на еліпсометричні параметри, тобто можливість розрізнення плівок за даними вимірювань у вказаному спектральному діапазоні зникає. Зрозуміло, що це спричинено значним поглинанням світла в шарі хрому.

На рис. 2 видно незначні осциляції кута  $\Delta$  в області 500 ÷ 1100 нм для плівок товщиною до 2 нм. Такі осциляції вказують на досить високий рівень поглинання в області поблизу забороненої зони й можуть бути пояснені модуляцією уявної частини діелектричної провідності плівок CrSi<sub>2</sub> [16]. Зазначимо, що спектральна залежність кривих відбиття схожа з [17] для плівок CrSi<sub>2</sub>, проте має набагато більш розвинену структуру в цій області енергій, ніж у [18].

Експериментальні криві залежностей оптичної провідності ( $\sigma(h\nu)$ ), що пропорційна міжзонній густині електронних станів [19], для кремнію при напорошенні плівок хрому зображено на рис. 3.

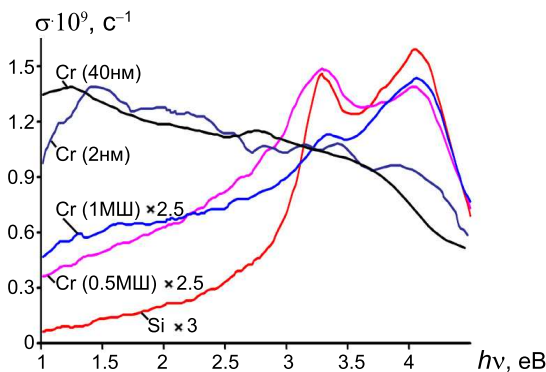


Рис. 3. Спектральна залежність оптичної провідності тонких плівок хрому.

Передусім доцільно коротко зупинитися на характерних особливостях спектрів оптичної провідності чистого кремнію (крива Si): в області енергій  $h\nu < 3.2$  eВ оптична провідність кремнію монотонно зростає. Це є свідчення того, що основний внесок у провідність зумовлений поверхневими переходами електронів у межах кожної зони. Найбільш характерними з особливостей кремнію є різкий край міжзонного поглинання при  $h\nu = 3.2$  eВ та інтенсивна смуга поглинання з максимумом поблизу 4.1 eВ.

Дисперсійні залежності оптичної провідності плівок хрому описуються порівняно плавними кривими з певними аномаліями. Як видно з рис. 3, напорошення субмоношарових плівок хрому не вносить суттєвих змін у загальну форму енергетичного спектра кремнію. При цьому потрібно зазначити наявність осциляцій у спектральній залежності, що можуть бути пов'язані як із додатковими поверхневими зв'язками

хрому, так і зі зменшенням поверхневої енергії при утворенні інтерфейсу Cr/Si.

Збільшення товщини плівки хрому викликає надзвичайно сильний ефект — появу на кривих  $\sigma(h\nu)$  в ГЧ-області спектра інтенсивної смуги поглинання з максимумом, розташованим в інтервалі  $h\nu = 1 \div 1.5$  eВ, який характерний для хрому та CrSi<sub>2</sub> [16], при цьому внесок “вільних” електронів у загальне поглинання світла різко збільшується. Укажемо, що оптична провідність починається з досить високих значень за низьких енергій, а після 2 eВ повільно зменшується. Зі збільшенням товщини плівки до 40 нм спектри оптичної провідності наближаються до відомих значень, що характеризують товсті зразки [20]. Крім того, зауважимо, що зникають максимуми поглинання при 3.2 eВ і 4.1 eВ, які відповідають чистому кремнію. Помічено, що оптична провідність плівок хрому товщиною від 2 до 40 нм має особливості, характерні, як для CrSi<sub>2</sub> [16], так і для чистого хрому [20].

На рис. 4

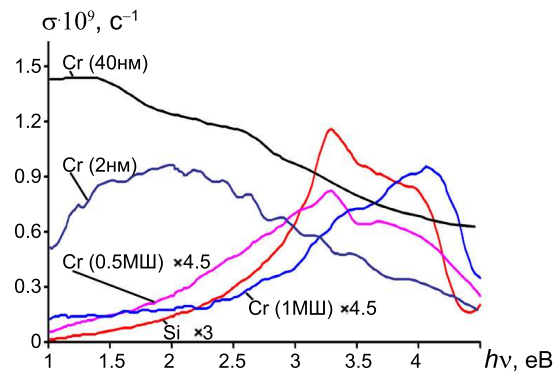


Рис. 4. Спектральна залежність оптичної провідності окислених плівок хрому.

показано вплив атмосфери на оптичну провідність поверхні кремнію, вкритої тонкими плівками Cr. Для порівняння використано чисту поверхню кремнію, окислену на повітрі. Потрібно вказати, що під час окисдування чистої поверхні кремнію утворюється 10 нм плівка SiO<sub>2</sub>. При окисленні оптична провідність субмоношарових плівок хрому сильно залежить від товщини плівки — основну роль відіграє саме наявність некомпенсованих поверхневих станів [21]. Найбільш активною в цьому випадку є поверхня кремнію, вкрита 0.5 МШ хрому. На поверхні Cr/Si(001)-1МШ кількість доступних для утворення проміжних оксидів інтерфейсних атомів хрому менша, ніж на системі Cr/Si(001)-0.5 МШ. У наслідок цього накопичення молекулярного кисню на поверхні Cr/Si(001)-1 МШ відбувається менш інтенсивно порівняно з плівкою 0.5 МШ. При цьому звертає на себе увагу принципово різний характер спектральних залежностей (рис. 3 та рис. 4) для плівок товщиною до 2 нм.

Стає помітною значна кількість осциляцій оптичної провідності для окисленої плівки хрому товщиною 2 нм (рис. 4). Як зазначено в [16], такі осциляції можуть свідчити про наявні некомпенсовані ста-

ни і напруження, для тонких плівок — це поверхневі некомпенсовані стани та напруження. Таким чином, з погляду побудови хімічних сенсорів, де саме наявність некомпенсованих поверхневих зв'язків і визначає максимальний відгук, плівки хрому товщиною 2 нм є досить перспективними. Оптичні спектри плівки товщиною 40 нм указують, що цей зразок ледве окислюється, при цьому має майже сталу оптичну провідність у діапазоні 1÷4.5 еВ.

Зазначимо, що отримані результати підтверджують раніше висловлену в праці [7] гіпотезу про те, що атоми хрому прискорюють окислення поверхні кремнію Si(001), проте саме окислення потребує подальшого докладного дослідження, щоб визначити найбільш ефективну товщину каталізатора.

#### IV. ВИСНОВКИ

Експериментально досліджено зміну оптичної провідності інтерфейсів Cr/Si(001). Показано, що збільшення товщини плівки хрому приводить до появи на кривих  $\sigma(h\nu)$  в ІЧ-області спектра інтенсивної смуги поглинання з максимумом, розташованим в інтервалі  $h\nu = 1 \div 1.5$  еВ, який є характерним для хрому та CrSi<sub>2</sub>. Установлено, що оптичні спектри плівок хрому товщиною до 2 нм змінюються під впливом атмосфери, причому з утворенням некомпенсованих поверхневих електронних станів.

Додільно підкреслити перспективність застосування окислених плівок хрому товщиною 2 нм у розв'язанні задач, пов'язаних з побудовою хімічних сенсорів.

- 
- [1] Р. Смит, *Полупроводники* (Мир, Москва, 1982).
- [2] Т. В. Бланк, Ю. А. Гольдберг, *Физ. техн. полупров.* **41**, 1281 (2004).
- [3] A. Martí, A. Luque, *Next Generation Photovoltaics: High Efficiency through Full Spectrum Utilization* (Institute of physics publishing, London, 2004).
- [4] N. G. Galkin, A. M. Maslov, A. V. Konchenko, *Thin Solid Films* **311**, 230 (1997).
- [5] S. Yulin, F. Schäfers, T. Feigl, N. Kaiser, *Proc. SPIE* **5193**, 155 (1997).
- [6] H. Shimizu, T. Sato, *Surf. Interface Anal.* **38**, 506 (2006).
- [7] К. О. Бутарев, І. П. Коваль, Ю. А. Ленъ, М. Г. Находкін, *Ж. нано-електрон. фіз.* **5**, 01025 (2013).
- [8] A. A. Goloborodko, M. V. Erov, L. Y. Robur, T. V. Rodionova, *J. Nano Electron. Phys.* **6**, 02002 (2014).
- [9] А. А. Голобородько, А. В. Крылов, Л. И. Робур, *Ж. нано-електрон. фіз.* **7**, 01025 (2015).
- [10] L. V. Poporenko, A. A. Goloborod'ko, N. V. Erov, *J. Appl. Spectrosc.* **82**, 744 (2015).
- [11] А. И. Беляева, А. А. Галуза, С. Н. Коломиец, *Физ. техн. полупров.* **38**, 1050 (2004).
- [12] J. J. Chang *et. al.*, *Thin Solid Films* **472**, 164 (2005).
- [13] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications* (John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2007).
- [14] R. J. Archer, *J. Opt. Soc. Amer.* **52**, 970 (1962).
- [15] П. В. Адамсон, *Письма журн. тех. физ.* **20**, 44 (1994).
- [16] V. Bellani *et. al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 9380 (1992).
- [17] W. Henrion, H. Lange, *Phys. Status Solidi B* **123**, K69 (1984).
- [18] J.-T. Lue, S.-J. Mu, I.-C. Wu, *Phys. Rev. B* **36**, 1657 (1987).
- [19] Ф. Бассани, Дж. Пастори Паравичини, *Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах* (Наука, Москва, 1982).
- [20] *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic Press, 1997).
- [21] Т. В. Афанас'єва, А. О. Голобородько, І. П. Коваль, М. Г. Находкін, в *Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів "ІЕФ-2013"*, (Ужгород, 2013), с. 208.

#### OPTICAL PROPERTIES OF Cr/Si(001) INTERFACES

V. V. Buchenko, A. A. Goloborodko  
*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
 Faculty of Radio Physics, Electronics and Computer Systems,  
 60, Volodymyrska St., Kyiv, UA-01601, Ukraine  
 e-mail: angol@univ.kiev.ua*

In modern microelectronics Me/Si interfaces are widely used. Such structures can be used as functional materials in microelectronics and as catalysts for oxidation of the silicon surface. The influence of chromium on the change of the optical characteristics of Cr/Si(001) interfaces at their oxidation is investigated. Optical conductivity of interfaces associated with interband transitions in the interval from 1 to 4.5 eV is calculated on the basis of experimentally measured values of ellipsometric parameters  $\rho$  and  $\Delta$ . This feature of the optical conductivity spectrum is characteristic for the CrSi<sub>2</sub> compound. It should be noted that the optical properties of the Cr/Si(001) interface are strongly dependent on the thickness of chromium film, but only when its thickness is less than 2 nm. When the thickness of the chromium film is more than 20 nm, the optical conductivity spectra are affected only by the electronic transitions in the chromium film. The experimental results show that the thin chromium film deposited on the silicon surface facilitates the process of oxidation of the silicon. The most active catalyst

is the film with the thickness of 0.5 monolayer. It was discovered that oxidation significantly affects the optical conductivity of Cr films with the thickness less than 2nm. At the same time, the optical spectra of the film with the thickness of 2 nm indicates the presence of a large number of uncompensated surface states. Thus, this structure is promising for the manufacturing of the chemical sensors. The results of this study can be used also for the creation of new microelectronics components and enhancement of oxidation of the silicon surface. However, oxidation process of these structures requires further research to identify optimal thickness of the catalyst film.