

Из рис. 2 *а* видно, что d_F образцов с ПК увеличивается от 25 нм до 45 нм с увеличением j во всем рассматриваемом диапазоне. При этом зависимость плотности пор имеет другой характер. Ее значения уменьшаются в диапазоне j от 20 до 80 мА/см² от 11,4 до $5 \cdot 10^{10}$ шт/см, после чего снова начинает возрастать. Из рис. 2 *б* видно, что зависимость d_F образцов от j имеет схожий вид, увеличиваясь в диапазоне j от 20 до 80 мА/см². Такая же ситуация имеет место и для зависимости плотности пор на рис. 2 *б*. Ее вид зависимости пропорционален зависимости плотности пор на рис. 2 *а* и уменьшается в диапазоне j от 20 до 80 мА/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы изготовлены образцы ПК при различных режимах электрохимического анодирования в электролите на основе водно-спиртового раствора плавиковой кислоты. Проведена статистическая обработка растровых снимков ПК на поверхности и глубине 3 мкм. Показано, что структура ПК в глубине слоя отлична от структуры на поверхности. Полученные результаты могут быть полезными при исследовании механизмов и кинетики зарождения пор в кремнии [3]. Особый интерес представляет использование полученных результатов при электрохимическом осаждении металлов и полупроводников в мезопористый кремний [4, 5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабунов В. А. Пористый кремний в полупроводниковой электронике / В.А. Лабунов, В.П. Бондаренко, В.Е. Борисенко – Зарубежная электронная техника. – 1978. – N 15. – с. 3–47.
2. Canham, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Appl. Phys. Lett. —1990.V. 57. – P. 1046—1048.
3. Формирование и структура мезопористого кремния / Н.И. Каргин [и др.]. // Материалы электронной техники. – 2013. – №4. – с. 4—8
4. Влияние приповерхностного слоя на электрохимическое осаждение металлов и полупроводников в мезопористый кремний / Е.Б. Чубенко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2016. – том 50, вып. 3. – с. 377–381.
5. Нанoeлектроника: теория и практика учебник / В. Е. Борисенко [и др.] – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 366 с.: ил. – (Учебник для высшей школы).

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TiAlN ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ

В. А. Зайков, И. М. Климович, Ф. Ф. Комаров, О. В. Королик, О. Р. Людчик

Белорусский государственный университет, valery48@tut.by

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные селективные поглощающие покрытия, используемые в тепловых коллекторах солнечной энергии, должны эффективно поглощать до 92 % солнечного света в оптическом диапазоне длин волн от 300 до 2500 нм. Излучение в ИК-диапазоне ($\lambda > 2500$ нм) должно быть намного меньше, чем излучение черного тела, нагретого до такой же температуры [1]. Эффективность тепловых коллекторов солнечной энергии в сильной степени зависит от рабочей температуры теплоприем-

ной панели коллектора, что предполагает наличие повышенной стойкости данных покрытий к окислению при сохранении их оптических характеристик [1, 2]. Анализ литературы показывает, что наиболее перспективными являются многослойные покрытия типа $\text{TiAlN}/\text{TiAlN}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ [2].

В настоящей работе исследовались температурная стабильность и спектральный коэффициент отражения в видимом и близком ИК-диапазоне спектра тонкопленочных покрытий TiAlN на кремнии, полученных методом реактивного магнетронного распыления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение покрытий TiAlN проводили методом реактивного магнетронного распыления с предварительной ионной очисткой подложек в едином вакуумном цикле. Выбор параметров разряда и времени очистки обусловлен стабильным горением разряда, а также удалением адсорбированного слоя и частичным распылением подложки, что значительно увеличивает адгезию покрытий.

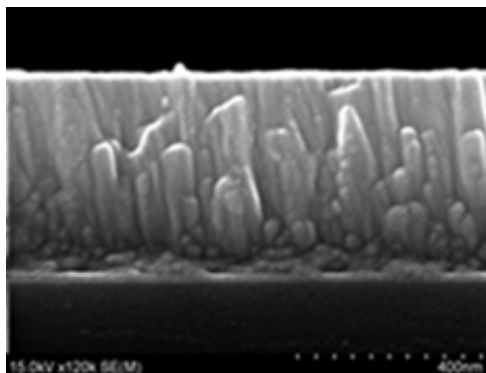
Процесс распыления проводили с использованием мозаичной мишени на основе Ti (110 мм) с цилиндрическими Al вставками (6 мм), расположенными по среднему диаметру зоны эрозии (67 мм). Распыление такой мишени дает соотношение металлов Ti/Al в покрытии примерно равное 50/50 атомарных процентов. Расстояние мишень-подложка выбиралось равным 80 мм. Режимы реактивного магнетронного распыления: давление $p = 7,0 \cdot 10^{-2}$ Па; напряжение на источнике питания $U = 300\text{--}320$ В; ток разряда $I = 1,3\text{--}1,75$ А. Мощность разряда и давление в вакуумной камере поддерживались постоянными благодаря использованию системы контроля напуска газов в соответствии с методикой, подробно рассмотренной в [3]. Напуск азота в вакуумную камеру контролировался по интенсивности спектральной линии титана TiI 506,5 нм, величина которой изменяется (уменьшается) с увеличением расхода азота и связана со степенью реактивности α [4] (в данной работе задавалось значение $\alpha = 0,6$). В процессе осаждения покрытий осуществлялся нагрев подложек с помощью ИК-ламп, а также дополнительно прикладывался потенциал смещения.

Измерение толщины и исследование морфологии покрытий TiAlN методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводилось с помощью электронного микроскопа Hitachi S 4800. Тонкопленочные покрытия TiAlN/Si изучались методом комбинационного рассеяния света (КРС) и методом фотометрирования спектров отражения. Спектры КРС получали при комнатной температуре на установке спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа «Nanofinder HighEnd» (LOTIS-ТII, Беларусь - Япония). Спектры возбуждались твердотельным лазером с длиной волны 532 нм с подводимой к образцу мощностью 200 мВт и регистрировались при комнатной температуре со спектральным разрешением $\sim 3 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследуемые покрытия имеют плотную структуру без видимых дефектов и отслоений, а также гладкую поверхность. Структура пленок преимущественно столбчатая. На рисунке 1 приведена микрофотография покрытия TiAlN в сечении, полученная в режиме формирования при $U_{\text{смещ.}} = -110$ В и $T = 340$ °С.

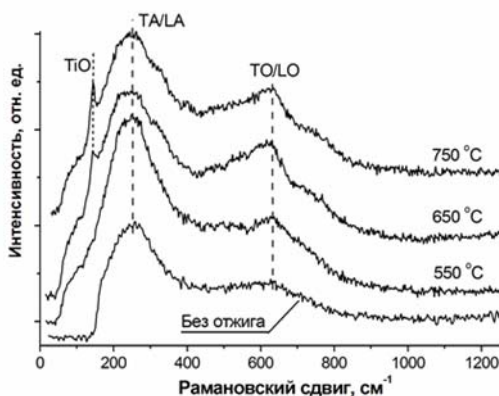
На рисунке 2 представлены спектры КРС TiAlN покрытия толщиной 500 нм, полученного в режиме, обеспечивавшем стехиометрический состав пленок, до и после изотермического отжига в течение 10 мин при температурах 550, 650, и 750 °С.



Режим нанесения: $U_{\text{смещ.}} = -110 \text{ В}$; температура подложки 340 °С; $\alpha = 0,6$.

Рисунок 1. – Микрофотография покрытия TiAlN

В спектрах TiAlN отчетливо выделяются два широких пика 160–300 см^{-1} и 600–700 см^{-1} с максимумами вблизи 248 см^{-1} и 627 см^{-1} , соответствующие продольно-поперечной акустической TA/TL и оптической TO/TL модам, соответственно [2]. Все спектры близки по своим параметрам, но после отжига при 750 °С, а в некоторых случаях 650 °С, в спектрах появляется дополнительная линия 150 см^{-1} , связанная с образованием монооксида титана (TiO) в пленке. Следовательно, можно считать, что температура 650 °С является границей термостабильности пленочных покрытий TiAlN, получаемых методом реактивного магнетронного распыления.



TA/TL – акустические моды, TO/TL – оптические моды; TiO – монооксид титана

Рисунок 2. – Спектры комбинационного рассеяния света пленок TiAlN до и после отжига

Для определения оптических параметров тонкопленочных покрытий используется метод спектрофотометрического контроля, основанный на измерении коэффициента отражения R_λ при нормальном падении света на поверхность пленки [5]. Все спектры отражения имеют характерный минимум в области 440 – 560 нм и плавный подъем в красной области. Такое поведение характерно для пленок с металлическим

типом проводимости и хорошо описывается теорией Друде-Лоренца. Удельное сопротивление TiAlN пленок, измеренное с помощью прибора ИУС-3 находится в пределах от 390 до 1100 мкОм·см, что существенно выше по сравнению с пленками TiN (40 мкОм·см).

Зависимости спектров отражения TiAlN покрытий, полученных в режимах близких к оптимальным, представлены на рисунке 3. Минимальный коэффициент отражения соответствует режиму при котором напряжение смещения равно -110 В, а температура подложки в процессе нанесения равна 340 °С.

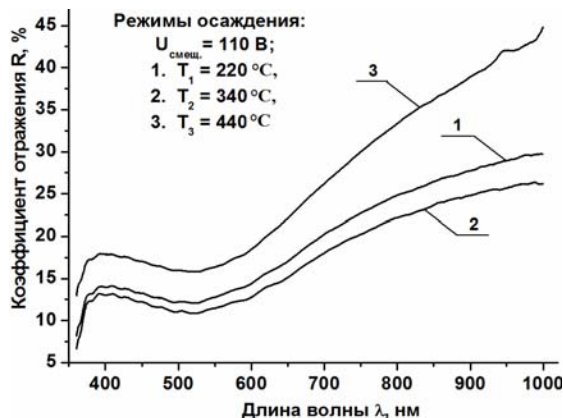


Рисунок 3. – Спектры отражения света покрытий TiAlN/Si

ВЫВОДЫ

Из анализа всех спектров отражения следует, что оптимальная температура формирования TiAlN покрытий с минимальным коэффициентом отражения равна 340 °С при напряжении смещения на подложке -110 В.

Определена граница термостабильности (650 °С) пленочных покрытий TiAlN, связанная с процессами окисления пленок и появлением фазы TiO.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rebouta L. Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO₂ absorber for solar selective applications / L. Rebouta [et. al.] // Surface & Coatings Technology 2012. No 211. P. 41–44.
2. Barshilia H.C. A Raman-scattering study on the interface structure of nanolayered TiAlN/TiN and TiN/NbN multilayer thin films grown by reactive dc magnetron sputtering / Barshilia H.C., Rajam K.S. // Thin Solid Films 2006. V. 503. P. 158–166.
3. Burmakov, A.P. Spectroscopic system for controlling gas flow and impurity content during magnetron deposition of films / A.P. Burmakov, and V.N. Kuleshov // Journal of Applied Spectroscopy. 2007. Vol. 74. No 3. P. 459–463.
4. Климович, И.М. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И.М. Климович [и др.] // Приборы и методы измерений. 2015. Т.6. № 2. С. 139–147.
5. Jalali R. Effect of Al Content, Substrate Temperature and Nitrogen Flow on the Reactive Magnetron Cosputtered Nanostructure in TiAlN Thin / R. Jalali // Journal of the Korean Physical Society. 2015. Vol. 66. No 6. P. 978–983.