

УДК 538.97:538.958

## ЧЁРНЫЙ Al НА SiON, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© О. В. Наумова, А. В. Царев, Э. Г. Зайцева, А. Ю. Петин,  
Ю. А. Живодков, С. А. Пономарев, А. С. Ярошевич

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13  
E-mail: naumova@isp.nsc.ru*

Исследованы электрические, морфологические и оптические свойства тонких плёнок Al, полученных методом магнетронного распыления на слои SiON. Установлено, что рост плёнок Al на SiON подчиняется механизму Странского — Крастанова. На стадии 3D-роста формируются плёнки с кластерной структурой зёрен Al и размером пор до 20–50 нм. Для структур на основе мультислоёв пористый Al/SiON наблюдается поглощение до ~82 % в диапазоне 1–4,2 мкм с красным смещением при увеличении числа слоёв. Анализ оптических потерь пористых плёнок Al, проведённый методом численного моделирования, показал наличие оптических полос поглощения с линейным увеличением положения максимума поглощения  $\lambda_{max}$  при увеличении толщины плёнки Al, а также смещение  $\lambda_{max}$  в длинноволновую область при уменьшении размера кластеров Al и пор между ними.

*Ключевые слова:* плёнки, чёрный алюминий, магнетронное распыление.

DOI: 10.15372/AUT20240403

EDN: HXRBBVI

**Введение.** Пористые плёнки металлов, называемые также чёрными, являются одним из вариантов эффективных оптических поглотителей. Под эффективными поглотителями подразумеваются компактные структуры, способные обеспечить низкое пропускание и отражение электромагнитных волн в широком диапазоне длин и углов падения малым количеством материала [1]. Такие поглотители крайне востребованы для многих приложений, включая солнечные элементы [1, 2], тепловые ИК-датчики [2, 3], разного вида сенсоры и др. [4–8]. В последние годы интенсивные исследования были посвящены разработке чёрных поглотителей на основе ряда металлов (Au, Ag, Pt, Cr и др.) вообще и на основе алюминия в частности [9–13]. Среди различных металлов алюминий привлекает особое внимание из-за уникальных оптических свойств, позволяющих обеспечить поглощение в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетового до дальнего ИК), стабильности оптических свойств при повышенных температурах [9, 10], распространённости материала, совместности разработанных методов формирования плёнок с КМОП-технологией. В частности, одним из промышленных методов формирования плёнок Al является магнетронное распыление [10, 11]. Оптические свойства плёнок определяются их структурными свойствами. Структура тонких плёнок связана со свойствами смачиваемости нижележащего слоя [12]. На слоях SiO<sub>2</sub> получают сверхгладкие слои алюминия благодаря идеальному смачиванию SiO<sub>2</sub> алюминием. Напротив, для эффективного поглощения необходимы перколированные плёнки с колоннообразной структурой зёрен и кластеров Al с формированием пор разных размеров. Как показано в работах [5, 13], формированию такой структуры плёнок способствует введение азота в рабочую атмосферу (содержание азота в Ar 6 %) при магнетронном распылении Al. Такой же эффект следует ожидать при замене части кислорода азотом в нижележащем под алюминием слое, т. е. при переходе от SiO<sub>2</sub> к слоям SiON для осаждения тонких плёнок алюминия.

Цель представленной работы — получение с использованием магнетронного распыления и исследование морфологических, электрических и оптических свойств пористых плёнок Al на слоях SiON.

**Материалы и методы.** Плёнки алюминия толщиной 10–100 нм наносились методом магнетронного распыления на установке Aspira (IZOVAC, Беларусь) при использовании следующих параметров: мишень 99,99 % Al, мощность 100 Вт, давление 2–3 мПа, диапазон температур 25–70 °С. Алюминий наносился на слой SiON (200 нм), полученные методом плазмохимического осаждения на подложку Si с использованием установки PlasmaLab 100 (Oxford Instruments, Великобритания). Морфология поверхности плёнок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi SU8220) и атомно-силовой микроскопии (Bruker MultiMode 8-HR).

Многослойные структуры с разным числом слоёв  $\sim 20$  нм SiON/20 нм Al были также изготовлены на подложках SiON/Si (200 нм). Оптические свойства (спектры отражения  $R$ , пропускания  $T$ ) в диапазоне 1–4,2 мкм определялись с использованием фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v с автоматизированной приставкой для измерения пропускания и отражения A510/Q-T. Поглощение  $A$  (или оптические потери) определялось как  $A = 1 - R - T$  (доля энергии за вычетом энергии прошедшей  $T$  и отражённой  $R$  волн). Кроме того, для исследования оптических свойств плёнок пористого Al был проведён численный анализ оптических потерь при нормальном падении на многослойную пористую плёнку с помощью трёхмерного метода конечных разностей во временной области (3D FDTD) с использованием оптического пакета Rsoft (SYNOPTSYS) [14]. В качестве модели пористой плёнки алюминия выбрана многослойная структура из гексагональных столбиков металла в гексагональной периодической решётке с заданными зазорами между ячейками, которые имитировали наличие пор между алюминиевыми дисками. Основными параметрами являлись:  $D$  — диаметр столбика металла (20–30 нм),  $NY$  — число слоёв (1–10),  $h$  — толщина одного слоя (25 нм),  $H = h \cdot NY$  — общая толщина пористой структуры,  $d$  — диэлектрический зазор между столбиками металла в плоскости структуры (5–10 нм). В ходе моделирования предполагалось, что слои нанесены на подложку плавленого кварца, а положение каждого последующего слоя смещено на полпериода, чтобы каждый последующий слой частично перекрывал положение диэлектрических зазоров, имитирующих наличие пор. Таким образом, сплошное проникновение пор через всю гексагональную структуру прерывалось на каждом четвёртом слое.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 показаны зависимости сопротивления плёнок Al от времени их осаждения, полученные при разных температурах. Зависимости  $R_f(t)$  имеют участок со слабо меняющимся сопротивлением в некотором временном интервале  $t_w$  между двумя перколяционными отсечками (участками с резким изменением  $R_f$ ). Значение  $t_w$  уменьшается с увеличением температуры и составляет  $\sim 90$  и  $20$  с при температурах осаждения плёнок 25 и 70 °С соответственно. Отметим, что из известных механизмов роста плёнок — Франка — ван дер Мерве (последовательного), Вольмера — Вебера (островкового) и Странского — Крастанова (последовательного, переходящего в островковый) — только последний объясняет наличие двух перколяционных отсечек на зависимости  $R_f(t)$  [15]. Наличие интервала со слабо меняющимся сопротивлением означает, что во временном окне  $t_w$  между двумя перколяционными отсечками островковый (3D) рост плёнки доминирует над последовательным (2D).

На рис. 2 показаны СЭМ- и АСМ-изображения поверхности плёнок Al, осаждённые на SiON в течение времени, превышающего временной интервал  $t_w$  и в его пределах (см. рис. 1). Плёнки, осаждённые в пределах временного интервала  $t_w$ , содержат кластеры и ямки/поры размером до 20–50 нм, размер которых уменьшается с увеличением времени напыления алюминия.

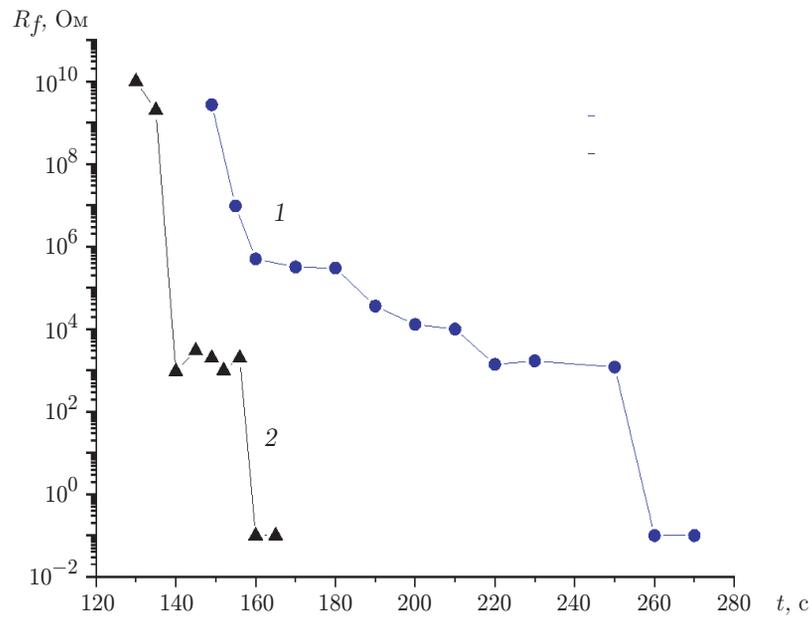


Рис. 1. Временные зависимости сопротивления плёнок Al на SiON, полученных методом магнетронного распыления при температуре: кривая 1 — 25, кривая 2 — 70 °С

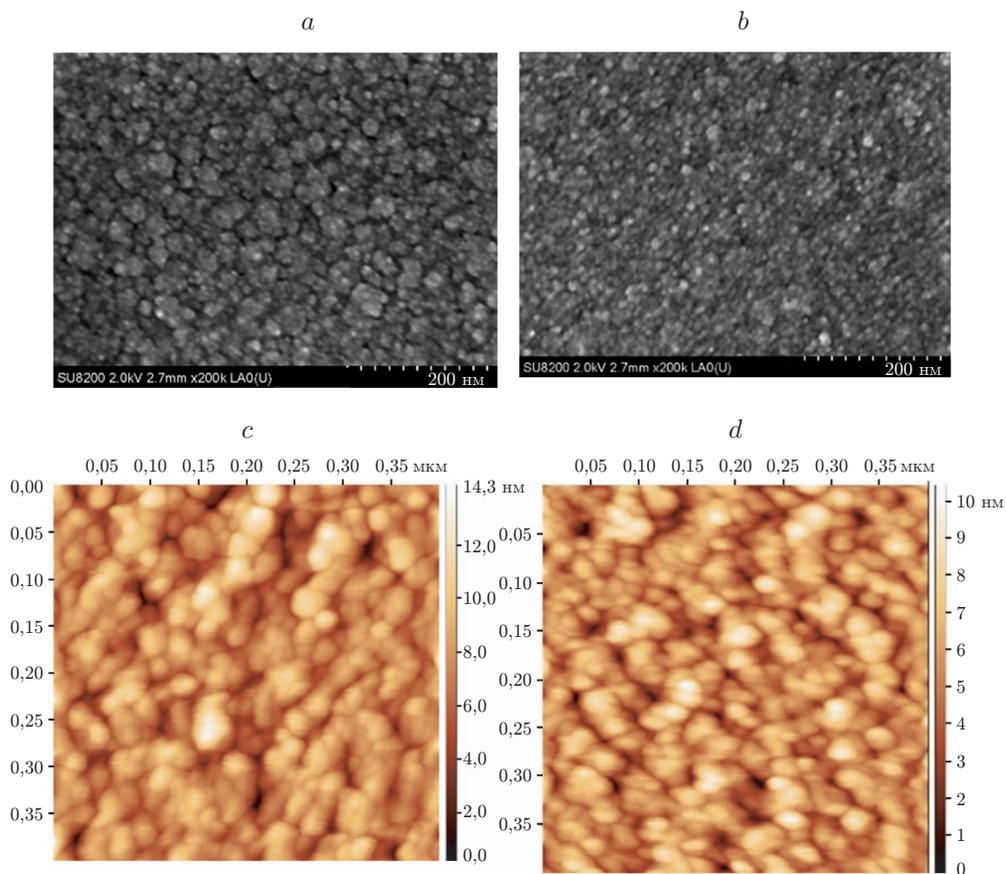


Рис. 2. СЭМ- (a, b) и АСМ-изображения (c, d) поверхности плёнок Al, осаждённых за время: a, c — 180, b — 300, d — 270 с

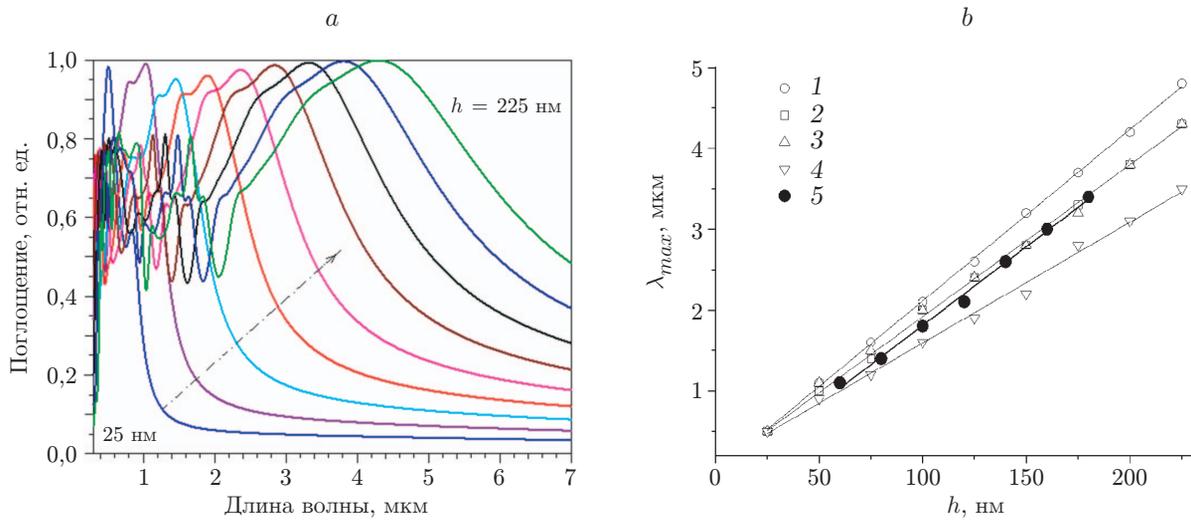


Рис. 3. *a* — зависимости  $A(\lambda)$ , рассчитанные для структур с толщиной пористых слоёв алюминия  $h$  от 25 до 225 нм (с шагом 25 нм) при  $d = 5$  нм и  $D = 25$  нм; *b* — зависимости  $\lambda_{max}(h)$ , рассчитанные при  $d$  (кривые 1–3 — 5 нм, кривая 4 — 10 нм) и  $D$  (кривая 1 — 20 нм, кривые 2, 4 — 25 нм, кривая 3 — 30 нм) и полученные экспериментально (кривая 5)

На рис. 3 показаны типичные спектры оптических потерь многослойных структур и положение пика поглощения ( $\lambda_{max}$ ) для структур разной толщины  $h$ , полученные численным моделированием для разного размера Al зёрен  $D$  и расстояния между кластерами  $d$ . Расчёты показали, что наличие пор приводит к резкому падению коэффициента отражения почти до нулевых значений и возникновению полос поглощения падающей волны. Положение пика поглощения зависит от геометрических размеров кластеров Al и зазора между ними, но в большей степени определяется толщиной пористой структуры. Так, изменение толщины плёнки Al от 25 до 225 нм позволяет варьировать  $\lambda_{max}$  в пределах от 0,5 до 4,8 мкм, в то время как изменение  $D$  или  $d$  в диапазонах 20–30 или 5–10 нм соответственно дают существенно меньшие (до 0,8 мкм) изменения в длине волны макси-

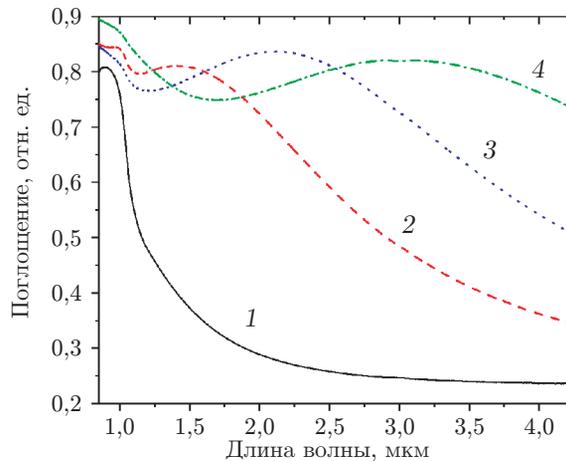


Рис. 4. Поглощение в многослойных 20 нм SiON /20 нм Al структурах с числом слоёв: кривая 1 — 1, кривая 2 — 4, кривая 3 — 6 и кривая 4 — 8

мального поглощения  $\lambda_{max}$  (рис. 3, *b*). При этом для увеличения  $\lambda_{max}$  следует стремиться к уменьшению размера кластеров Al и зазора между ними. Расчёт также показал, что заполнение пространства между кластерами диэлектриком с показателем преломления  $n$  ведёт к увеличению  $\lambda_{max}$  примерно в  $n$  раз.

На рис. 4 показаны типичные экспериментальные зависимости поглощения от длины волны для многослойных структур SiON/Al на подложках SiON/Si. В области оптической прозрачности Si (при  $\lambda > 1,1$  мкм) поглощение достигает максимума  $\sim 82\%$ , который сдвигается в длинноволновую область при увеличении числа слоёв (толщины структуры). При этом пропускание структур, как показал эксперимент, уменьшается до  $4\%$ , отражение — до  $14\%$ . Как и при моделировании, наблюдается линейное увеличение  $\lambda_{max}$  с увеличением толщины Al (см. рис. 3, кривая 5). Однако при  $1,1 \text{ мкм} < \lambda < \lambda_{max}$  изменения поглощения не превышают  $9\%$ , т. е. в отличие от расчётных спектрально локализованных полос (см. рис. 3) экспериментальные зависимости демонстрируют широкополосное поглощение. Такое поведение зависимостей  $A(\lambda)$  для экспериментальных структур может объясняться неперриодичной, неоднородной структурой плёнок (с разным набором и комбинацией значений  $D$  и  $d$ ), что вызывает низкую отражательную способность и высокое оптическое поглощение. Пониженное (по сравнению с расчётными значениями) поглощение может быть связано с наличием защитного слоя SiON на поверхности Al (с отсутствием антиотражающего покрытия, типично используемого для таких поглотителей).

**Заключение.** Исследованы свойства тонких плёнок алюминия, полученных методом магнетронного распыления на слой SiON. Установлен трёхмерный режим роста плёнок Al на SiON, ограниченный двумя порогами перколяции на зависимостях  $R_f(t)$ . Сделан вывод, что рост плёнок Al на SiON подчиняется механизму Странского — Крастанова. Показано, что в пределах временного интервала с  $3D$ -ростом плёнок можно получать плёнки с кластерами Al и размером пор до  $20\text{--}50$  нм. Результаты численного моделирования оптических свойств плёнок показали, что наличие пор приводит к появлению спектрально локализованных полос поглощения падающей волны. Положение пика поглощения определяется (по степени убывания) толщиной плёнок, зазором между кластерами Al и их размером. Для смещения полосы поглощения в длинноволновую область  $\lambda_{max}$  следует стремиться к увеличению толщины плёнки, уменьшению размера кластеров Al и зазора между ними. Для экспериментальных структур на основе мультислоёв пористый Al/SiON установлено широкополосное поглощение до  $\sim 82\%$  в исследуемом диапазоне  $1\text{--}4,2$  мкм с красным смещением при увеличении числа слоёв.

**Благодарности.** Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноструктуры» в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН.

**Финансирование.** Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-72-30003, <https://rscf.ru/project/23-72-30003/>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu E.-T., Zang K.-Y., Zhang J.-R. et al. Optical properties of solar absorber materials and structures / Eds. by L.-Y. Chen. Ser.: Topics in applied physics. Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2021. 142. 172 p.
2. Zhou L., Tan Y., Ji D. et al. Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation // Sci. Adv. 2016. 2, Iss. 4. e1501227. DOI: 10.1126/sciadv.1501227.
3. Kimura M., Hobar M. Proposal of porous chromium film fabrication method for an IR absorber // TechConnect Briefs. Proc. of the Nanotechnol. Conf. and Trade Show (NSTI Nanotech): Materials, Fabrication, Particles, and Characterization. Boston, USA, 1–5 June, 2008. 1. P. 642–645.

4. **Xu D., Wang Y., Xiong B., Li T.** MEMS-based thermoelectric infrared sensors: A review // *Front. Mech. Eng.* 2017. **12**, Iss. 4. P. 557–566.
5. **Hruška M., More-Chevalier J., Fitl P. et al.** Surface enhancement using black coatings for sensor applications // *Nanomaterials.* 2022. **12**, Iss. 23. 4297. DOI: 10.3390/nano12234297.
6. **Fernandez R. E., Koklu A., Mansoorifar A., Beskok A.** Platinum black electrodeposited thread based electrodes for dielectrophoretic assembly of microparticles // *Biomicrofluidics.* 2016. **10**, Iss. 3. 033101. DOI: 10.1063/1.4946015.
7. **Fan P., Bai B., Jin G. et al.** Patternable fabrication of hyper-hierarchical metal surface structures for ultrabroadband antireflection and self-cleaning // *Appl. Surf. Sci.* 2018. **457**. P. 991–999.
8. **Zhang X.-Y., Shan F., Zhou H.-L. et al.** Silver nanoplate aggregation based multifunctional black metal absorbers for localization, photothermic harnessing enhancement and omnidirectional light antireflection // *Journ. Mater. Chem. C.* 2018. **6**, Iss. 5. P. 989–999.
9. **Li N., Yang D.-J., Shao Y. et al.** Nanostructured black aluminum prepared by laser direct writing as a high-performance plasmonic absorber for photothermal/electric conversion // *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 2021. **13**, Iss. 3. P. 4305–4315.
10. **Romanova M., More-Chevalier J., Novotný M. et al.** Thermal stability of black aluminum films and growth of aluminum nanowires from mechanical defects on the film surface during annealing // *Phys. status solidi B.* 2022. **259**, Iss. 8. 2100467. DOI: 10.1002/pssb.202100467.
11. **More-Chevalier J., Novotný M., Hruška P. et al.** Fabrication of black aluminium thin films by magnetron sputtering // *RSC Advances.* 2020. **10**, Iss. 35. P. 20765–20771.
12. **Abdellaoui N., Pillonnet A., Berndt J. et al.** Growth process of nanosized aluminum thin films by pulsed laser deposition for fluorescence enhancement // *Nanotechnology.* 2015. **26**. 115604. DOI: 10.1088/0957-4484/26/11/115604.
13. **Corrêa C. A., More-Chevalier J., Hruška P. et al.** Microstructure and physical properties of black aluminium antireflective films // *RSC Advances.* 2024. **14**, Iss. 22. P. 15220–15231.
14. **Rsoft** by SYNOPSYS. URL: <https://optics.synopsys.com/rsoft/> (дата обращения: 22.05.2024).
15. **Kaiser N.** Review of the fundamentals of thin-film growth // *Appl. Opt.* 2002. **41**, Iss. 16. P. 3053–3060.

*Поступила в редакцию 22.05.2024*

*После доработки 22.05.2024*

*Принята к публикации 05.07.2024*

---