## АНАЛИЗ И СИНТЕЗ СИГНАЛОВ И ИЗОБРАЖЕНИЙ

УДК 535.34, 53.082.534, 53.082.64

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГЛОЩЕНИЯ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ В ПЛЁНКАХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© А. Г. Паулиш<sup>1,2</sup>, А. К. Дмитриев<sup>2</sup>, А. В. Гельфанд<sup>1</sup>, С. М. Пыргаева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский филиал Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН «Конструкторско-технологический институт прикладной микроэлектроники», 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 2/1

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,

630073, г. Новосибирск, просп. К. Маркса, 20

<sup>3</sup>Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,

656038, г. Барнаул, просп. Ленина, 46

E-mail: paulish63@ngs.ru

Проведены исследования спектральных характеристик поглощения плёнок диоксида кремния в ИК-диапазоне ( $\lambda = 8-14$  мкм) в целях определения оптимальной толщины поглотителя в матричной структуре микроячеек Голея для создания высокочувствительных детекторов ИК-излучения. Показано, что спектр поглощения плёнок SiO<sub>2</sub>, нанесённых методом электронно-лучевого испарения, в диапазоне толщин до 2 мкм имеет структуру, которая отличается от известных спектров поглощения объёмного диоксида кремния, что, по-видимому, связано с перестройками в стехиометрии диоксида кремния на начальных стадиях формирования плёнки. Экспериментально подтверждено, что интегральное поглощение в нанесённых плёнках в заданном спектральном диапазоне близко к линейной зависимости от толщины и на порядок меньше величины, полученной расчётом на основе опубликованных данных для объёмного SiO<sub>2</sub>.

*Ключевые слова:* инфракрасная техника, приёмники теплового излучения, матрица ячеек Голея, диоксид кремния, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.15372/AUT20190514

Введение. Слои диоксида кремния используются в детекторах теплового излучения в качестве поглощающих слоёв [1–5] благодаря линии поглощения вблизи длины волны  $\lambda = 10$  мкм. Данная линия связана с антисимметричными валентными колебаниями групп Si—O—Si [6] и совпадает с максимумом теплового излучения чёрного тела при  $T \approx 300$  К. При этом линия поглощения попадает в область прозрачности атмосферы  $\lambda = 7-14$  мкм [7], что обусловливает применение плёнок SiO<sub>2</sub> в ИК-детекторах. Энергия поглощённого ИК-излучения передаётся в материал, например оксид ванадия (VO<sub>x</sub>) [8–10] или аморфный кремний [11, 12], что приводит к изменению их электрических свойств при нагревании, которые измеряются системой считывания сигнала. В [13, 14] предложен ИК-детектор на основе матричных структуро оптико-акустических преобразователей (микроячеек Голея) [15]. В данных микроструктурах слои диоксида кремния размещены внутри полой микроячейки цилиндрической формы, ограниченной с одного торца входным окном для ИК-излучения, а с другого — гибкой мембраной. Поглощение ИК-излучения приводит к нагреву и увеличению давления газа в ячейке и к деформации мембраны, величина которой считывается оптическим методом. Очевидно, что чувствительность такого детектора



*Рис. 1.* Спектры отражения от структуры SiO<sub>2</sub>/Al с разной толщиной SiO<sub>2</sub>: 1 - 0,4 мкм, 2 - 0,6, 3 - 0,8, 4 - 1,3, 5 - 1,6; схема измерений показана на вставке

определяется, прежде всего, эффективностью поглощения ИК-излучения, которое задаётся толщиной слоя SiO<sub>2</sub> и коэффициентом поглощения в этом спектральном диапазоне.

Целью данной работы является определение спектральных зависимостей поглощения ИК-излучения в плёнках диоксида кремния и их влияние на характеристики ИК-детекторов.

Образцы и методика измерений. В технологии изготовления структуры микроячеек Голея слой SiO<sub>2</sub> наносится на несущую плёнку полиимида толщиной около 100 нм, диаметр ячейки при этом составляет 50–100 мкм. Изготовить поглощающий слой диаметром, достаточным для измерения спектров пропускания, весьма проблематично. Поэтому были созданы тестовые образцы, представляющие собой полированную стеклянную подложку толщиной ~1 мм, покрытую слоем алюминия толщиной 0,3–0,4 мкм. Слои диоксида кремния наносились на поверхность алюминия методом электронно-лучевого испарения. Контроль толщины слоёв SiO<sub>2</sub> осуществлялся по образцам-спутникам, наполовину закрытым кремниевыми пластинами и расположенным рядом с рабочим образцом в процессе напыления. Измерение высоты ступеньки нанесённого слоя проводилось с помощью микроинтерферометра МИИ-4 с погрешностью не более 0,03 мкм.

Измерение спектральной зависимости отражения от полученной структуры проводилось с помощью спектрофотометра Specord 75 IR фирмы BRUKER (Германия) с рабочим спектральным диапазоном 400–4000 см<sup>-1</sup> и спектральным разрешением 0,05 см<sup>-1</sup>. Схема измерений спектров коэффициента отражения показана на вставке на рис. 1. Падающий и отражённый лучи близки к нормали. Погрешность измерений коэффициента отражения не превышала 1 %.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны исходные экспериментальные зависимости коэффициента отражения R от структуры SiO<sub>2</sub>/Al для толщин d диоксида кремния от 0,4 до 1,6 мкм (кривые 1—5). На основе полученных данных рассчитывались спектры поглощения A = 1 - R, представленные на рис. 2 (кривые 1—5). Штриховыми линиями 7 обозначена рабочая область ИК-детектора. Отражение от передней грани плёнки не учитывалось, так как согласно оценке эта величина с учётом дисперсии [16] лежит в диапазоне 4–7 %. Для сравнения был рассчитан спектр поглощения SiO<sub>2</sub> (кривая 6)



Рис. 2. Спектры поглощения в плёнке SiO<sub>2</sub> разной толщины: 1 - 0,4 мкм, 2 - 0,6, 3 - 0,8, 4 - 1,3, 5 - 1,6, 6 — спектр поглощения в плёнке диоксида кремния толщиной 1,6 мкм [16], 7 — область прозрачности атмосферы (рабочий диапазон ИК-детектора)

на основе спектральных зависимостей оптических характеристик объёмного плавленого кварца, взятых из [16]. Данный спектр содержит широкий интенсивный пик в диапазоне волновых чисел 1000–1250 см<sup>-1</sup> (антисимметричные колебания  $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$ ) и узкий пик меньшей интенсивности 800 см<sup>-1</sup> (симметричные колебания  $\nu_{s}(\text{Si}-\text{O})$ ) [6]. На рис. 2 видно, что спектры поглощения (кривые 1—5) содержат набор пиков и их форма зависит от толщины плёнки. Кроме того, можно видеть, что «центр тяжести» спектра смещается в низкочастотную область с увеличением толщины слоя и, начиная с толщины 1,3 мкм, в области, где присутствует провал в коэффициенте поглощения для объёмного образца на 920 см<sup>-1</sup>, появляется интенсивная линия поглощения. Можно предположить, что одной из причин данных осцилляций в спектрах отражения является интерференция лучей, отражённых от передней и задней границы слоя SiO<sub>2</sub>. Однако анализ показал, что при таких толщинах слоёв и коэффициенте преломления диоксида кремния в диапазоне n = 1,4-2,0 [16] интерференция может сказываться только в высокочастотной области спектра (>1300 см<sup>-1</sup>) за пределами рабочего диапазона детектора. Положение пиков в спектрах не меняется с толщиной, что также указывает на отсутствие вклада интерференции.

Наиболее вероятная причина возникновения пиков может быть связана с модификацией структуры SiO<sub>2</sub> на начальных стадиях роста плёнки. Известно, что положение пиков поглощения осцилляторов Si—O—Si меняется в зависимости от метода нанесения слоёв, состояния подложки и от стехиометрии состава SiO<sub>2</sub> [17–21]. Полученные спектры, повидимому, свидетельствуют о наличии одновременно нескольких модификаций структуры Si—O—Si, а также присутствии связей Si—Si, Si—H, Si—OH в плёнке, количественное соотношение между которыми меняется по мере увеличения её толщины.

Толщина поглотителя, обеспечивающая поглощение излучения на уровне 50 %, является оптимальной. Дальнейшее увеличение толщины слабо повышает чувствительность, зато приводит к росту теплоёмкости слоя  $(C \sim d)$  и, как следствие, к уменьшению нагрева фоточувствительного элемента  $(\Delta T \sim 1/d)$  [1]. Данный вывод основан на том, что при выборе оптимальной толщины поглотителя обычно руководствуются поглощением в плёнке диоксида кремния в максимуме поглощения на длине волны  $\approx 10$  мкм и не учитывают форму спектров поглощения во всём рабочем диапазоне ИК-детектора [3–5, 8]. При этом



Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в плёнке SiO<sub>2</sub> от её толщины d: 1 — зависимость поглощения  $A_{\lambda}$  на длине волны  $\lambda = 9,3$  мкм (1075 см<sup>-1</sup>) в максимуме поглощения объёмного плавленого кварца; 2 — зависимость коэффициента суммарного поглощения  $A_{\Sigma}$  в рабочем диапазоне  $\lambda = 7-14$  мкм (см. рис. 2); 3 — аппроксимация прямой линией

считается, что зависимость поглощения от толщины подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера [22]. Если форма спектров поглощения не зависит от толщины, то нет разницы: рассматривать поглощение на одной длине волны или суммарное поглощение во всём рабочем диапазоне — зависимость будет одна и та же. На рис. 3 (кривая 1) приведена такая зависимость коэффициента поглощения  $A_{\lambda}$  диоксида кремния на длине волны  $\lambda = 9,3$  мкм (1075 см<sup>-1</sup>) (максимум поглощения в плавленом кварце) от толщины плёнки на основе данных [16]. Видно, что коэффициент поглощения достигает 50 % на толщине  $\approx 0.2$  мкм, что соответствует результатам работ [3, 8]. Для увеличения поглощения ИК-излучения под слоем поглотителя изготавливается зеркало, отстоящее от поглотителя на четверть длины волны максимума поглощения, т. е.  $\approx 2.5$  мкм. В результате сложения падающей и отражённой электромагнитных волн в плоскости поглотителя формируется пучность стоячей волны, что обеспечивает поглощение до 80 % падающей энергии ИК-излучения. В структуре микроячеек Голея изготовление резонатора  $\lambda/4$  не представляется возможным, поэтому требуется оптимизация толщины поглотителя с учётом поглощения во всём рабочем диапазоне ИК-детектора  $\lambda = 7-14$  мкм, так как детектор предназначен для регистрации теплового излучения, т. е. широкого планковского спектра.

Для определения оптимальной толщины плёнки диоксида кремния, обеспечивающей максимальную чувствительность предлагаемого ИК-детектора на основе данных, показанных на рис. 2, был рассчитан суммарный (интегральный) коэффициент поглощения  $A_{\Sigma}$  в зависимости от толщины плёнки d в рабочем диапазоне ИК-детектора  $\lambda = 7-14$  мкм (см. рис. 3, кривая 2). Точность определения величины суммарного поглощения была не хуже 5 %. Видно, что зависимость близка к линейной (прямая 3) и поглощение достигает величины  $\approx 50$  % только при толщине  $\approx 1,5$  мкм. Это существенно больше толщин, которые используются в современных микроболометрах d = 0,1-0,2 мкм [3, 8]. Из результатов, представленных на рис. 3, следует, что оптимальная толщина поглотителя, полученная из экспериментально определённого поглощения в плёнке SiO<sub>2</sub> во всём рабочем диапазоне ИК-детектора, почти на порядок больше, чем рассчитанная из данных для объёмного

образца на локальной длине волны максимума поглощения.

Следует отметить, что в микроячейках Голея диоксид кремния наносится на полиимидную плёнку и данный интерфейс, вероятно, отличается от интерфейса в тестовых образцах SiO<sub>2</sub>/Al. Однако на основании вывода о зависимости оптимальной толщины поглотителя от способа его изготовления была увеличена толщина слоя SiO<sub>2</sub> в микроячейках Голея. Это привело к снижению эквивалентной мощности шума ИК-детектора в 5–6 раз и позволило приблизить её к величине ~10<sup>-9</sup> Bt/Гц<sup>1/2</sup> [13, 14], что соответствует современным детекторам теплового излучения.

Согласно приведённым результатам предположим, что если  $A_{\Sigma} \sim d$  и  $C \sim d$ , а приращение температуры поглотителя  $\Delta T \sim A_{\Sigma}/C$ , то  $\Delta T$  не должно зависеть от толщины поглотителя. Тем не менее эквивалентную мощность шума удалось существенно уменьшить путём увеличения толщины SiO<sub>2</sub>. Полученная зависимость  $A_{\Sigma}(d)$  (см. рис. 3, кривая 2), строго говоря, отличается от линейной, проходящей через начало координат. Скорее, она похожа на линейную функцию, проходящую через точку  $d \approx 0.25$  мкм. Если толщина слоя d увеличивается в 4 раза (от 0,4 до 1,6 мкм), то и теплоёмкость C возрастёт в 4 раза, а суммарное поглощение  $A_{\Sigma}$  — примерно в 10 раз. Это частично объясняет снижение эквивалентной мощности шума. Возможно, что ещё действуют какие-то неучтённые факторы, например: суммарное поглощение диоксида кремния, нанесённого на полиимидную плёнку, имеет другую зависимость от толщины по сравнению со структурой SiO<sub>2</sub>/Al; с толщиной изменяется коэффициент отражения; присутствует диффузионная составляющая отражения.

Заключение. Исследования показали, что спектры поглощения ИК-излучения в плёнках диоксида кремния, полученного методом электронно-лучевого испарения, отличаются от спектров поглощения объёмного плавленого кварца и зависят от толщины плёнки. Это связано, вероятно, с тем, что структура диоксида кремния отличается от структуры объёмного плавленого кварца на начальных стадиях роста плёнки и модифицируется по мере роста плёнки. Зависимость величины суммарного поглощения во всём рабочем диапазоне ИК-детектора ( $\lambda = 7$ –14 мкм) от толщины плёнки диоксида кремния оказалась близка к линейной в диапазоне до  $\sim 2$  мкм. Экспериментальные результаты существенно отличаются от рассчитанных на основе коэффициента поглощения на длине волны максимального поглощения диоксида кремния. При определении оптимальной толщины поглотителя на основе плёнки диоксида кремния корректнее использовать спектр поглощения во всём рабочем диапазоне ИК-детектора. Кроме того, форма спектра поглощения будет зависеть от применяемой технологии нанесения плёнки диоксида кремния (электронно-лучевое, термическое или магнетронное испарение, окисление силана кислородом, плазмохимический метод, реактивное катодное распыление, пиролиз тетраэтоксисилана и др.). Поэтому в каждом случае необходимо экспериментально определить свою оптимальную толщину диоксида кремния. Данный вывод касается не только плёнок диоксида кремния, но и нитрида и оксинитрида кремния, также используемых в качестве поглотителей в детекторах теплового излучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Rogalski A. Infrared Detectors. Boca Raton: CRC Press, 2011. 876 p.
- Rogalski A., Chrzanowsk K. Infrared devices and techniques // Opto-Electron. Rev. 2002. 10, Is. 2. P. 111–136.
- Ovsyuk V. N., Shashkin V. V., Demyanenko M. A. et al. Uncooled microbolometer IR FPA on sol-gel VO<sub>x</sub> // Proc. SPIE. 2005. 5834. P. 47–54.
- 4. Bhan R. K., Saxena R. S., Jalwania C. R., Lomash S. K. Uncooled infrared microbolometer arrays and their characterisation techniques // Def. Sci. Journ. 2009. 59, N 6. P. 580–589.

- Ju S.-B., Yong Y.-J., Kim S.-G. Design and fabrication of a high-fill-factor microbolometer using double sacrificial layers // SPIE. 1999. 3698. P. 180–189.
- 6. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир. 2006, 683 с.
- 7. Hudson R. D. Infrared System Engineering. N. Y. Sydney: Wiley-Interscience, 1969. 642 p.
- Демьяненко М. А., Фомин Б. И., Васильева Л. Л. и др. Неохлаждаемое микроболометрическое фотоприемное устройство формата 320×240 на основе золь-гель VO<sub>x</sub> // Прикладная физика. 2010. № 4. С. 124–130.
- Blackwell R., Lacroix D., Bach T. et al. Uncooled VO<sub>x</sub> thermal imaging systems at BAE Systems // Proc. SPIE. 2008. 6940. 694021-1.
- 10. Li C., Han C. J., Skidmore G. Overview of DRS uncooled  $VO_x$  infrared detector development // Opt. Eng. 2011. 50, N 6. 061017.
- 11. Fieque B., Robert P., Minassian C. et al. Uncooled amorphous silicon XGA IRFPA with  $17\mu$ m pixel-pitch for high end applications // Proc. SPIE. 2008. 69401X-1.
- Ambrosio R., Moreno M., Mireles J. et al. An overview of uncooled infrared sensors technology based on amorphous amorphous silicon and silicon germanium alloys // Phys. Status Solidi C. 2010. 7, N 3–4. P. 1180–1183.
- Gelfand A. V., Fedorinin V. N., Paulish A. G. Uncooled matrix IR detector based on optoacoustic cells and optoelectronic reading system // Opt. Mem. Neural Networks. 2009. 18, N 1. P. 25–28.
- 14. Fedorinin V. N., Paulish A. G., Levina A. S. Measurement of Physical Magnitudes. N. Y.: Nova Science Publishers, 2011. 66 p.
- 15. Golay M. J. E. A pneumatic infra-red detector // Rev. Sci. Instrum. 1947. 18. P. 357–362.
- 16. Palik E. D. Handbook of Optical Constants of Solids. San Diego: Academic Press, 1998. 804 p.
- 17. Намакшинас А. А., Хорозова О. Д., Сахаров В. В. ИК спектроскопическое изучение аморфных наноразмерных слоёв диоксида кремния при термодеструкции полиорганосилоксанов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. **30**, № 7. С. 74–76.
- Ефимова А. И. Инфракрасная спектроскопия наноструктурированных полупроводников и диэлектриков: Специальный физический практикум. М.: Физический факультет МГУ, 2014. 9 с.
- Селезнёв Б. И., Фёдоров Д. Г. ИК-спектроскопия плёнок диоксида кремния, полученных низкотемпературными методами // Вестн. Новгородского государственного университета. 2017. 5, вып. 103. С. 114–118.
- Милехин А. Г., Himcinschi C., Friedrich М. и др. Инфракрасная спектроскопия кремниевых сращённых пластин // Физ. и техн. полупроводников. 2006. 40, вып. 11. С. 1338–1348.
- 21. Шамин С. Н., Галахов В. Р., Аксенова В. И. и др. Рентгеновская и инфракрасная спектроскопия слоёв, полученных совместным распылением разнесённых в пространстве источников SiO<sub>2</sub> и Si // Физ. и техн. полупроводников. 2010. 44, вып. 4. С. 550–555.
- 22. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. IV. Оптика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 792 с.

Поступила в редакцию 27.05.2019 После доработки 05.06.2019 Принята к публикации 11.06.2019