

Исследование электронного строения и химического состава пористого кремния, полученного на подложках *n*- и *p*-типа, методами XANES и ИК спектроскопии

© А.С. Леншин[†], В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Ю.М. Спивак,* В.А. Мошников*

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 7 февраля 2011 г. Принята к печати 16 февраля 2011 г.)

Методами спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье показаны различия в электронном строении и в составе образцов пористого кремния, полученных при одинаковом режиме электрохимического травления на наиболее распространенных подложках *n*- и *p*-типа различной проводимости. Показано, что значительно большее окисление и насыщение водородом наблюдается для пористого слоя, полученного на подложках *n*-типа.

1. Введение

Макропористый кремний находит широкое применение в различных областях материаловедения [1], в том числе и в качестве электродов топливных элементов [2], в сенсорике [3], при создании МЭМС-структур [1,4]. Пористый кремний (por-Si) интересен тем, что обладает трехмерной (3D) структурой с возможностью регулирования размеров и конфигурации пор путем вариации технологических условий получения. При классификации пористого кремния наиболее часто применяют классификацию пористых материалов IUPAC, в которой критерием классификации является размер пор: макро-, мезо-, микропористый [5].

Классификация далека от совершенства. Пористый кремний в зависимости от строения слоя, степени пористости, конфигурации пор может существенно отличаться по свойствам в пределах одного класса. Кроме того, пористый кремний представляет собой гетерофазный материал. В зависимости от условий травления в пористом слое могут находиться такие фазы, как аморфный кремний, оксиды, гидриды кремния, фторсодержащие вещества и др. На поверхности пористого кремния могут сорбироваться газовые молекулы из воздуха и происходить гетерирование примесей из подложки. Фазовый состав поверхности различается в зависимости от условий получения, хранения, а также будет зависеть от возраста por-Si [6–10], поэтому его необходимо учитывать при создании приборных структур на его основе.

Данная работа посвящена созданию слоев пористого кремния на подложках *n*- и *p*-типа и исследованию их композиционного состава. Такие слои изучаются для использования в качестве электродов топливных элементов, а также находят применение в сенсорике.

2. Методика эксперимента

Пористый кремний формировался электрохимическим анодированием в ячейке типа Унно–Имаи в электролитах на основе HF водного типа. В качестве подложки был использован монокристаллический кремний *n*- и *p*-типа электропроводности с различной кристаллографической ориентацией. Анодирование проводилось без ультрафиолетовой подсветки. До проведения исследований все образцы были длительное время (около года) выдержаны при атмосферном давлении в стандартных лабораторных условиях. В табл. 1 приведены режимы анодирования и типы исходных подложек для получения пористого кремния.

На рис. 1 приведены данные ионно-электронной микроскопии поперечного сечения пористого кремния, полученного на подложках *p*-Si марки КДБ (100) [11]. Полученный материал обладает комбинированной пористой структурой: основные каналы макропор (диаметром ~ 70 – 160 нм) располагаются перпендикулярно поверхности. Они соединены разветвленной сетью мезопор (диаметром ~ 30 – 50 нм).

Такой тип структуры por-Si может быть перспективным для сенсоров различного типа, каталитических мембран, электродов топливных элементов, в которых вертикальные макропоры могут выполнять роль каналов для подвода/удаления реагентов и продуктов реакции. Система боковых ответвлений (мезопоры, обладающие малым объемом и увеличивающие площадь внутренней поверхности por-Si) могла бы играть роль нанореакторов и носителей катализатора (рис. 1, *c*).

Для исследуемых образцов рентгеновские Si $L_{2,3}$ спектры ближней тонкой структуры края, рентгеновского поглощения (XANES) были получены на канале Mark V синхротрона SRC университета Висконсин–Мэдисон, США. Спектры XANES регистрировались методом измерения тока с образца [12], глубина анализа составляла около 5 нм. Угол скольжения синхротронного излучения на образец $\theta \approx 30^\circ$.

[†] E-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

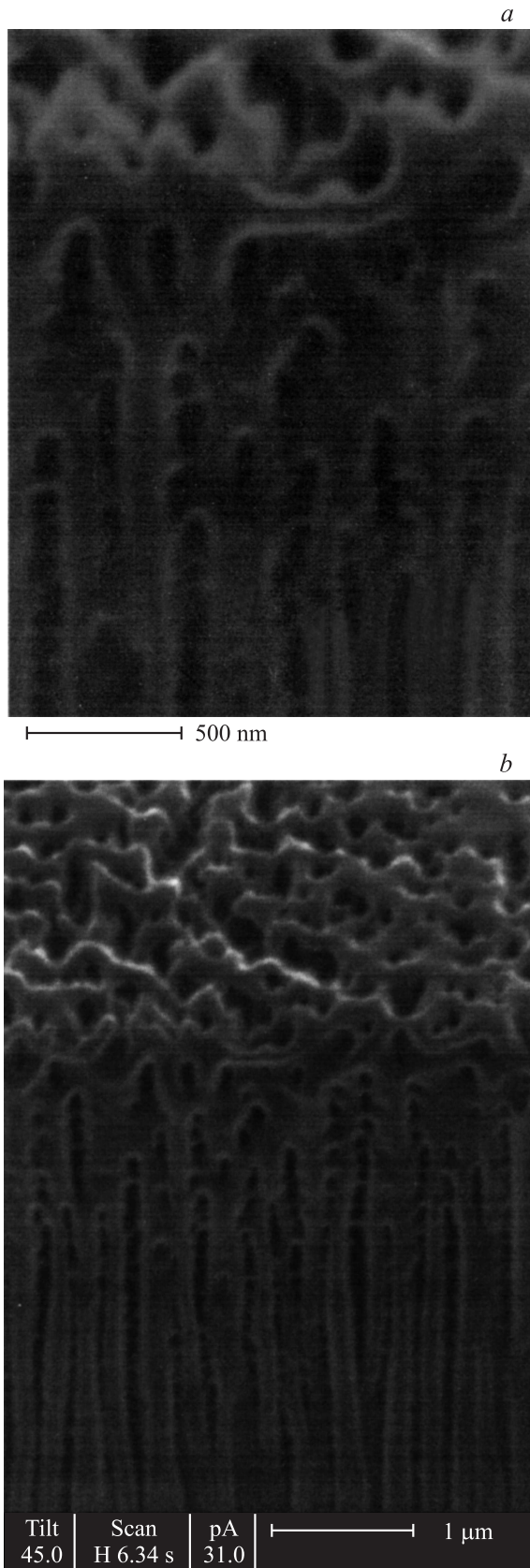


Рис. 1 (продолжение).

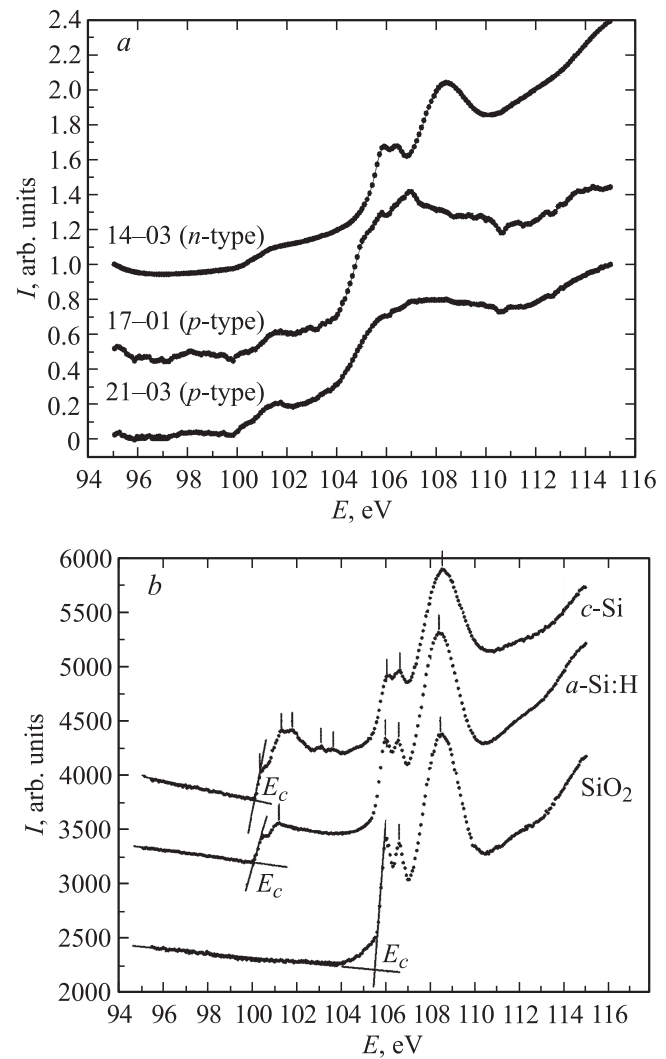


Рис. 2. a — спектры XANES $Si L_{2,3}$ исследуемых образцов пористого кремния на подложках n - и p -типа; b — спектры XANES $Si L_{2,3}$ эталонных соединений монокристаллического кремния c -Si, аморфного гидрированного кремния a -Si:H и стехиометрического диоксида кремния SiO_2 [15].

Рис. 1. Вид кросс-секций p -por-Si с комбинированной структурой и двумя типами пор по данным ионно-электронной микроскопии (a, b) и схематическое изображение одного из возможных применений por-Si такого типа (c).

Исследования методами инфракрасной (ИК) спектроскопии проводились с использованием приставки для измерения поглощения/пропускания тонкопленочных образцов к ИК-фурье-спектрометру VERTEX 70 (BRUKER) в центре коллективного пользования научным оборудованием Воронежского университета. Регистрация спектров поглощения/пропускания производилась с разрешением 0.01 см^{-1} по волновому числу и временем регистрации фона/спектра 64 с в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Исследования методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES)

Известно, что распределение плотности незанятых состояний в зоне проводимости предопределяет вид спектров поглощения [13,14]. Спектр рентгеновского поглощения описывается законом Бугера–Ламберта $I = I_0 e^{-\mu d}$, где μ — линейный коэффициент поглощения излучения. В мягкой области спектра, отвечающей краю поглощения кремния, коэффициент поглощения μ составляет величину $\sim 10^3$. Для того чтобы измерить спектр поглощения, образец должен иметь толщину в несколько десятков нм.

Технологию создания образцов подобной толщины крайне сложно реализовать, поэтому в данной работе сведения о распределении состояний в зоне проводимости получены на основе спектральной зависимости квантового выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей $\chi(\lambda)$, так как $\chi(\lambda)$ пропорционален коэффициенту поглощения $\mu(\lambda)$ вблизи краев поглощения [13,14]. Таким образом, методика XANES позволяет получить прямую информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в объеме образца на глубине от единиц до десяти нм. На рис. 2 представлены спектры XANES $\text{Si } L_{2,3}$ исследуемых образцов пористого кремния на подложках *n*- и *p*-типа и спектры эталонных образцов.

Анализ спектров XANES $\text{Si } L_{2,3}$ образцов пористого кремния, выращенного в различных режимах на подложках марок КЭФ и КДБ, проводился сравнением данных спектров со спектрами эталонных соединений кристаллического кремния, аморфного гидрированного кремния и диоксида кремния SiO_2 , взятых из работы [14]. Спектры XANES $\text{Si } L_{2,3}$ эталонных соединений монокристаллического кремния *c*-Si, аморфного гидрированного кремния *a*-Si:H и стехиометрического оксида кремния SiO_2 представлены на рис. 2. Спектр XANES *c*-Si (рис. 2, *b*) состоит из двух главных краев поглощения: $\text{Si } L_{2,3}$ — края элементарного *c*-Si (100 эВ) и $\text{Si } L_{2,3}$ — края естественного оксида (106 эВ). Тонкая дублетная структура главных краев обусловлена спин-орбитальным расщеплением основного уровня Si $2p_{1/2,3/2}$ (0.6 эВ), с которого электроны переходят в зону проводимости *c*-Si и SiO_2 при возбуждении синхротронным пучком.

Тонкая структура главного края (100 эВ) и следующая за ним (~ 103 эВ) характерна именно для монокристаллического кремния независимо от его ориентации (100) или (111) и типа проводимости, поскольку она определяется ближним атомным порядком и исчезает в аморфном кремнии *a*-Si:H, на котором остается лишь одна ступень (100.5 эВ).

Слой же естественного оксида на *c*-Si и *a*-Si:H, как и термический диоксид, сохраняет структуру ближнего порядка кремний-кислородного тетраэдра T_d , которая отражает переходы с уровня $2p_{1/2,3/2}$ на молекулярные орбитали σ^*a_1 (Si 3*s*) и σ^*t_2 (Si 3*p*). Сопоставимые интенсивности обоих переходов $2p_{1/2,3/2} \rightarrow a_1$ (Si 3*s*) и $2p_{1/2,3/2} \rightarrow t_2$ (Si 3*p*) объясняются sp^3 -гибридизацией тетраэдрических связей Si–O в тетраэдре.

Известно, что основной структурной единицей термически выращенного диоксида кремния является тетраэдр SiO_4 [16, 17]. Эти тетраэдры соединены вершинами с помощью связи Si–O–Si и образуют неупорядоченную сетку. Основной слой высококачественных термических окислов, выращенных в сухом кислороде, содержит преимущественно тетраэдры, соединенные в шестизвенные кольца, т.е. угол связи Si–O–Si составляет 144° . Между слоем термически выращенного на кремнии SiO_2 и кремниевой подложкой существует переходной слой диэлектрика с особыми структурными свойствами, для которого характерно наличие напряженных связей Si–O.

Анализ экспериментальных спектров XANES $\text{Si } L_{2,3}$ образцов пористого кремния показывает следующее: на спектрах всех образцов наблюдается край кремния в области 100 эВ без выраженной тонкой структуры, что может свидетельствовать о присутствии значительного количества аморфного кремния (возможно, в кластерах) в поверхностном слое пористого кремния. В то же время для пористого кремния *p*-типа край кремния значительно более выражен, что свидетельствует о большем вкладе нанокристаллического и аморфного кремния в фазовый состав поверхностного слоя по сравнению с *n*-типом.

$\text{Si } L_{2,3}$ край поглощения диоксида кремния (106 эВ) сохраняет характерную для естественного диоксида SiO_2 тонкую структуру только для образца 14-03 (КЭФ). Для образцов, полученных на подложке КДБ, край диоксида кремния разрешен слабо, что может быть следствием загрязнения поверхности, или технологическими особенностями получения данных образцов, приводящих к частичному разрушению кремний-кислородных тетраэдров.

3.2. Инфракрасная спектроскопия

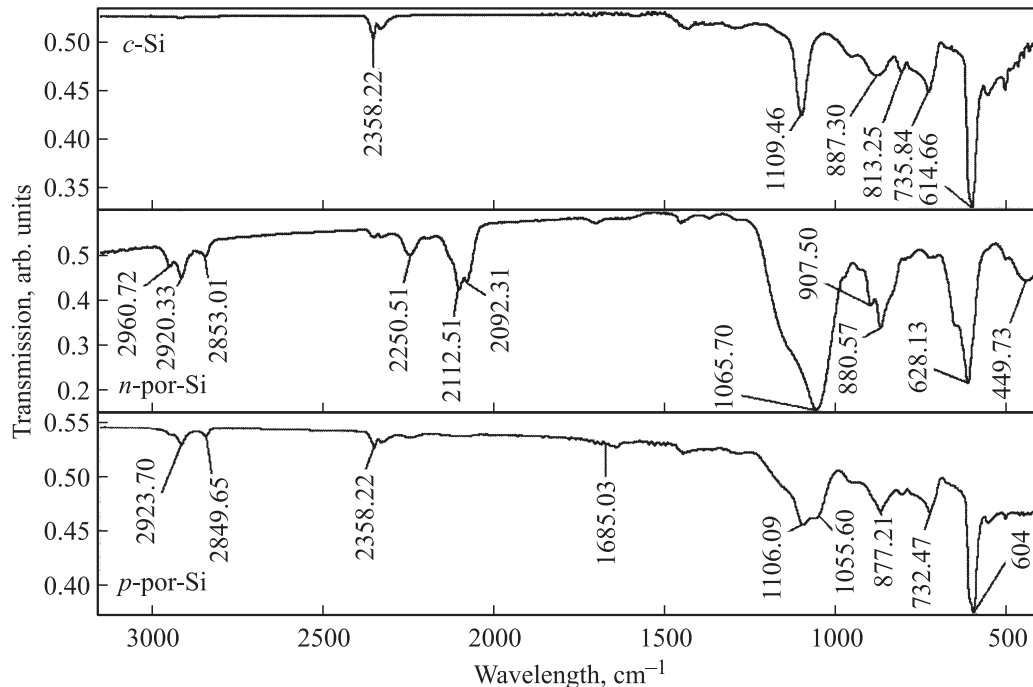
Главными критериями, по которым судят, может ли данная полоса поглощения быть отнесена к определенной структурной группе, являются положение, относительная интенсивность и полуширина (ширина на уровне половины высоты) полосы поглощения.

Таблица 1. Режимы получения пористого кремния на подложках *n*- и *p*-типа

| Маркировка образца и тип подложки | Исходная пластина кремния | Плотность тока и время анодирования | Электролит 45% HF : C ₃ H ₇ OH |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--|
| 17-01, <i>p</i> -тип | КДБ-10 (100) | 40 мА/см ² ; 10 мин | 1 : 1 |
| 21-03, <i>p</i> -тип | КДБ-10 (100) | 40 мА/см ² ; 10 мин | 1 : 3 |
| 14-03, <i>n</i> -тип | КЭФ-0.3 (111) | 40 мА/см ² ; 10 мин | 1 : 3 |

Таблица 2. Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК спектрах пористого кремния и структурах на его основе

| Положение линий поглощения, см ⁻¹ | Интерпретация | Ссылки |
|--|--|---------|
| 484 | Si–O–Si деформационные крутильные колебания | [19–21] |
| 515 | Si–O–Si продольные валентные колебания мостикового кислорода | |
| 616 | Si–Si валентные симметричные колебания | |
| 664 | SiH маятниковые колебания | |
| 760 | Si–C валентные продольные колебания | |
| 804 | SiH ₂ скручивающие колебания, SiH(Si ₂ O) | |
| 832 | SiF ₂ валентные продольные колебания, O ₂ –Si–OH | |
| 906 | SiH ₂ ножничные колебания | |
| 946 | SiF ₃ валентные продольные колебания | |
| 1060 | Si–O–Si валентные (TO) колебания | |
| 1105 | Si–O–Si асимметричные колебания мостикового кислорода | |
| 1170 | Si–O–Si валентные (LO) колебания | |
| 2087 | SiH валентные продольные колебания | |
| 2106 | SiH ₂ валентные продольные колебания | |
| 2140 | SiH _n валентные продольные колебания | |
| 2190 | SiH–SiO ₂ структурная группа | |
| 2250 | O ₃ SiH валентные продольные колебания | |
| 2853 | CH ₂ валентные продольные симметричные колебания | |
| 2921 | CH ₂ валентные продольные асимметричные колебания | |

**Рис. 3.** FTIR-спектры пропускания кристаллического кремния КЭФ (100) и образцов пористого кремния *n*-типа, образец 14-03 (КЭФ), и *p*-типа, образец 21-03 (КДБ).

ИК излучение поглощается структурной единицей только в том случае, если дипольный момент соответствующей группы атомов изменяется во время колебания. При этом действительно следующее утверждение: чем значительнее изменение дипольного момента, тем интенсивнее соответствующая ему полоса поглощения. Колебания, при которых дипольный момент не изменяется, не возбуждаются, не сопровождаются поглощением света и называются неактивными в ИК спектре. Метод ИК спектроскопии (а также ИК спектроскопии с преобразованием Фурье) позволяет получить данные о химических связях не только на поверхности, но и в объеме исследуемого слоя [18].

На рис. 3 представлены спектры пропускания FTIR (Fourier Transform Infrared) кристаллического кремния КЭФ (100) и образцов пористого кремния *n*- и *p*-типа (образцы 14-03 (КЭФ) и 21-03 (КДБ) соответственно). Для анализа FTIR-спектров пропускания образцов была составлена таблица полос поглощения (табл. 2), наблюдаемых в ИК спектрах пористого кремния и структурах на его основе.

Анализ спектра пропускания подложки кристаллического кремния марки КЭФ (100) показывает наличие основной полосы пропускания, характерной для связей кремний–кремний (616 см^{-1}), менее выраженной узкой полосы связей кремний–кислород ($\sim 1100\text{ см}^{-1}$) и следами связей кремний–водород, появившихся, видимо, в процессе роста естественного оксида на поверхности подложки.

ИК спектр пропускания пористого кремния, выращенного на подложке *p*-типа (*p*-por-Si), слабо отличается от спектра пропускания подложки кристаллического кремния. Из особенностей можно выделить раздвоенные полосы, характерной для связей кремний–кислород в области $1060\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, и появление связей кремний–водород в области $2850\text{--}2930\text{ см}^{-1}$. Сопоставляя данные ИК спектроскопии с результатами исследования спектров $\text{Si L}_{2,3}$ XANES данных образцов, можно говорить о том, что изменения в строении и химическом составе поверхностного слоя при получении пористого кремния *p*-типа электрохимическим травлением в данном режиме невелики по сравнению с исходной пластиной.

Для образца, полученного на подложке марки КЭФ, наблюдается значительное увеличение интенсивности, уширение и появление новых полос пропускания для связей кремний–кислород, которые обладают наиболее высокой интенсивностью в данном образце, что может свидетельствовать о более существенном вкладе оксидных фаз в состав пористого слоя по сравнению с пористым кремнием, полученном на пластинах КДБ. Также наблюдается увеличение связей кремний–водород.

В то же время в спектрах пропускания всех образцов наблюдаются полосы в области $\sim 760\text{ см}^{-1}$, соответствующие углеродным загрязнениям поверхности. Полученные результаты, с учетом того что метод ИК спектроскопии дает информацию о химических связях

как на поверхности, так и об объеме образца, достаточно хорошо согласуются с данными, полученными с помощью методики XANES.

4. Заключение

Таким образом, в работе проведено сравнение электронного строения и химических связей в образцах пористого кремния, полученных на подложках *n*- и *p*-типа с различным удельным сопротивлением при одинаковом режиме электрохимического травления. Показано, что в образцах пористого кремния присутствуют связи кремний–кремний, кремний–кислород и кремний–водород в различной конфигурации и соотношении. Для образцов пористого кремния, полученных на низкоомных подложках марки КЭФ, доля оксидных фаз кремния в поверхностном слое образцов выше по сравнению с образцами *p*-por-Si, что может быть связано с концентрацией и типом легирующей примеси подложки.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы, Государственный контракт № 16.740.11.0211 от 24.09.2010; Государственный контракт № 16.740.11.0316 от 07.10.2010 г., Государственные контракты П399 от 30.07.2009, П2279 от 13.11.2009, П2279 от 13.11.2009, 02.740.11.5077 от 20.07.2009, 14.740.11.9445 от 30.09.2010.

Список литературы

- [1] M. Foll, J. Christophersen. *Mater. Sci. Engin.* **R. 39**, 93 (2002).
- [2] V. Starkov, E. Gavrilin, A. Vyatkin et al. *Proc. SPIE Micro- and Nanoelectronics-2003* (eds Maay. 2004). V. 5401, p. 225.
- [3] M. Rocchia, E. Garrone, L. Geobaldo, M.J. Sailor. *Phys. Status. Solidi.* **R 2** (197), 365 (2003).
- [4] D. Song, N. Tokranova, A. Gracias, J. Castracane. *Micro/Nanolith., MEMS MOEMS*, **7**, 021 013 (2008).
- [5] *Nomenclature of structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic hosts* (IUPAC Recommendations, 2001). *Pure Appl. Chem.*, **73** (2), 381 (2001).
- [6] E.P. Domashevskaya et al. *J. Electr. Spectr. and Rel. Phen.*, **88–91**, 969 (1998).
- [7] В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **72** (4), 484 (2008).
- [8] V.M. Kashkarov, I.V. Nazarikov, A.S. Lenshin, V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, B.L. Agapov, K.N. Pankov, E.P. Domashevskaya. *Phys. Status Solidi C*, **6** (7), 1557 (2009).
- [9] Yu. Turishchev, A.S. Lenshin, E.P. Domashevskaya, V.M. Kashkarov, V.A. Terekhov, K.N. Pankov, and D.A. Khoviv. *Phys. Status Solidi C*, **6** (7), 1651 (2009).
- [10] Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Е.А. Котлярова. *Сорбционные и хроматографические процессы*, **9** (5), 63 (2009).
- [11] Ю.М. Канагеева, А.Ю. Савенко, В.В. Лучинин и др. *Петербург, журн. электроники*, **1**, 35 (2007).

- [12] М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелов. Изв. АН СССР. Сер. физ., **25** (8), 1060 (1961).
- [13] В.А. Немошкаленко. *Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии* (Киев, Наук. думка, 1974).
- [14] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия* (Л., Изд-во ЛГУ, 1971).
- [15] Э.П. Домашевская и др. ФТТ, **46** (2), 335 (2004).
- [16] В.Г. Литовченко, А.П. Горбань. *Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник* (Киев, Наук. думка, 1978).
- [17] E.H. Nicollian. *MOS (metal-oxide-semiconductor) physics and technology* (N.Y., Wiley, 1984).
- [18] Г.-У. Гремлик. *Язык ИК спектров*. 2-е перераб. изд. (ООО „Брукер Оптик“, 2002).
- [19] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky. *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films* (Wiley Interscience, A John Wiley&Sons, Inc., 2003).
- [20] А.А. Копылов, А.Н. Холодилов. ФТП, **31** (5), 556 (1997).
- [21] Т.Я. Gorbachy. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 601 (1996).

Редактор Т.В. Полянская

Investigations of electron structure and chemical composition of porous silicon obtained on *n*- and *p*-type substrates by XANES and IR spectroscopy

A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov**

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

* St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract Using X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) and Fourier transform IR spectroscopy (FTIR) we demonstrated the differences in the electron structure and composition of porous silicon samples obtained under the same conditions of electrochemical etching with the most applied silicon substrates of *n*- and *p*-type with different conductivity. It was found that the porous layer obtained on *n*-type substrates is characterized by a considerably higher oxidation and hydrogen saturation.