

06

Исследование стабильности структуры пористого кремния, полученного травлением Si(100) в водном растворе фторида аммония, спектроскопическими методами

© *Е.О. Филатова, К.М. Лысенков, А.А. Соколов, А.А. Овчинников, Д.Е. Марченко, В.М. Кашкаров, И.В. Назариков*

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
BESSY II, Albert-Einstein str., 15, 12489 Berlin, Germany
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: feo@EF14131.spb.edu

Поступило в Редакцию 14 июля 2009 г.

Исследовался пористый кремний (por-Si), полученный электрохимическим травлением монокристаллического Si (100) в водном растворе фторида аммония с добавлением изопропилового спирта. Исследование проводилось методами рентгеновской спектроскопии отражения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта. Установлено, что por-Si, полученный по нетрадиционной методике (без использования плавиковой кислоты), является частично аморфизированным и имеет на поверхности стабильный во времени окисел, не превышающий по толщине 5 nm.

С начала 90-х гг. XX в., когда в пористом кремнии впервые было обнаружено явление фотолуминесценции в видимой области оптического спектра, к этому материалу проявляется огромный интерес. Перспективы его применения связывают со многими областями современной науки и техники: создание светодиодов, волноводов, чувствительных датчиков; выращивание наноразмерных структур (квантовых точек и нитей); создание капсул для транспортировки лекарственных средств внутрь организма и некоторые другие. В последнее время все больший интерес к por-Si проявляется из-за эффектов каналирования, возникающих в его пористой структуре [1].

Традиционным и наиболее распространенным способом изготовления пористого кремния является травление кристаллического кремния в электролитической ванне, содержащей водный раствор плавиковой кислоты и этилового (либо изопропилового) спирта [2]. Несмотря на свою распространенность, данная технология не позволяет получать пористый кремний со стабильными во времени свойствами и, как следствие, делает невозможным его широкое практическое применение. По этой причине в настоящее время отмечается активный поиск новых методик, позволяющих получить пленки por-Si стабильной структуры.

Целью данной работы является изучение пористого кремния, полученного в процессе электрохимического травления пластин монокристаллического кремния $\text{Si}(100)$ в водном растворе фторида аммония с добавлением изопропилового спирта, при плотности тока 15 mA/cm^2 , в течение 10 min . Поскольку главной проблемой традиционных методов получения пористого кремния, основанных на использовании плавиковой кислоты, является появление и быстрый рост на поверхности por-Si окисной пленки, исследование в данной работе было нацелено на выявление стационарности характеристик пористого кремния во времени с точки зрения окисления. С целью получения информации как о приповерхностных, так и о глубоко расположенных слоях исследуемого образца проведено комплексное исследование с применением спектроскопических методов, в основе которых лежат различные физические принципы.

Исследование проводилось методами рентгеновской спектроскопии отражения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта. Измерения методом рентгеновской рефлектометрии проводились на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500, в специальной камере-приставке, с использованием тормозного излучения рентгеновской трубки. Исследование тонкой структуры спектров отражения проводилось в районе $L_{2,3}$ -порога ионизации кремния с электрическим разрешением $\sim 0.2 \text{ eV}$. Точность определения энергетических положений деталей спектра составляла 0.1 eV , относительная величина статистических флуктуаций скорости счета — порядка 2%, ошибка в угловом отсчете для отражателя, определяющаяся погрешностью выставления нулевого положения, — 0.2° . Измерения были проведены при угле скользящего падения 4° , что соответствует глубине формирования отраженного пучка порядка 8 nm .

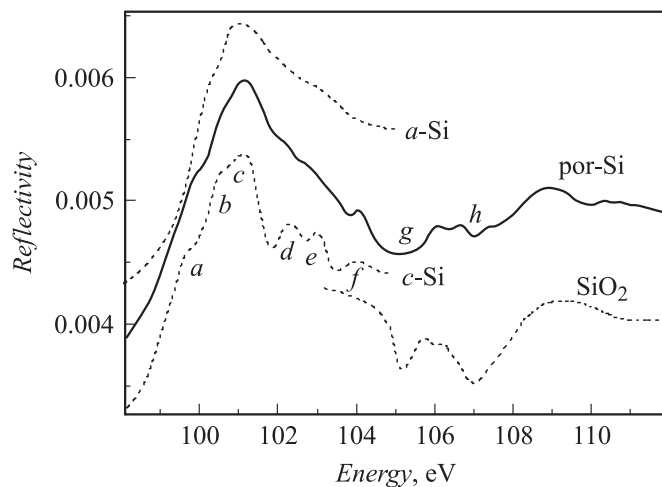


Рис. 1. Si $L_{2,3}$ -спектр отражения por-Si, измеренный при угле скользящего падения 4° ; модельные Si $L_{2,3}$ -спектры отражения монокристаллического и аморфного кремния, а также SiO₂ [4,5]. Модельные спектры даны в условных единицах.

Исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта проводились на российско-германском канале центра синхротронного излучения BESSY II при использовании экспериментальной станции MUSTANG. Si-2*p*-фотоэлектронные спектры были получены при энергиях падающего излучения 800 и 825 eV с энергетическим разрешением не хуже 0.15 eV. Погрешность положения деталей структуры спектра составляла ~ 0.1 eV. Измерения спектров квантового выхода в области Si- $L_{2,3}$ -края поглощения проводились в токовом режиме при различных углах скользящего падения излучения на образец.

Измеренный Si- $L_{2,3}$ -спектр отражения пористого кремния представлен на рис. 1. На этом же рисунке приведены модельные Si- $L_{2,3}$ -спектры отражения монокристаллического и аморфного кремния, а также SiO₂ [3,4]. Сопоставление представленных спектров однозначно указывает на присутствие в измеренном спектре отражения por-Si как структуры Si, так и структуры SiO₂. Детальное сопоставление всех приведенных спектров указывает на различное проявление мел-

ких деталей $a-f$ в спектрах отражения por-Si , модельных образцах монокристаллического и аморфного Si. В спектре por-Si присутствует лишь след деталей $d-f$, являющихся характерными для монокристаллического кремния, в то же время наблюдается сходство со спектром аморфного кремния; это позволяет сделать предположение о том, что рассматриваемый por-Si является частично аморфизированным. Наличие в измеренном спектре отражения структуры, соответствующей массивному диоксиду кремния (детали g, h), свидетельствует о наличии сформированной пленки SiO_2 на поверхности исследуемого образца пористого кремния.

В связи с тем что глубина формирования отраженного пучка в условиях проводившегося эксперимента (при угле скользющего падения 4°) составляла величину порядка 8 nm, принимая во внимание соотношение контрастностей структур, описывающих кремний и диоксид кремния, можно утверждать, что толщина оксидного слоя на поверхности исследуемого por-Si порядка 5 nm. В противном случае наблюдалось бы иное соотношение контрастностей (чем толще пленка диоксида, тем менее отчетливой являлась бы структура кристаллического кремния). Важно также подчеркнуть, что для рассматриваемого образца измерения спектров отражения были повторены через год. Соотношение контрастностей структур, описывающих кремний и диоксид кремния, не изменилось.

Обнаружена хорошая воспроизводимость результатов, что указывает на отсутствие временной зависимости процесса окисления por-Si , полученного по нетрадиционной методике.

На рис. 2 представлен Si-2*p*-фотоэлектронный спектр por-Si , измеренный при $E = 800 \text{ eV}$. В спектре присутствуют фотоэлектронные пики кремния в состоянии Si^0 (кристаллический кремний) и в состоянии Si^{4+} (SiO_2). Наблюдаемое расщепление полосы кремния Si^0 (0.6 eV) хорошо согласуется с данными о величине спин-дублетного расщепления 2*p*-состояний в атоме Si. На этом же рисунке приведено разложение измеренного фотоэлектронного спектра на составляющие. Фон неупруго рассеянных электронов учитывался с использованием функции Ширли [5]; данные о химических сдвигах брались из работы [6]. Как видно из результатов разложения, в измеренном спектре присутствуют состояния кремния с валентностями 0, 1+, 2+, 4+. Исходя из соотношений между площадями под соответствующими кривыми, было установлено процентное соотношение между различными состояниями

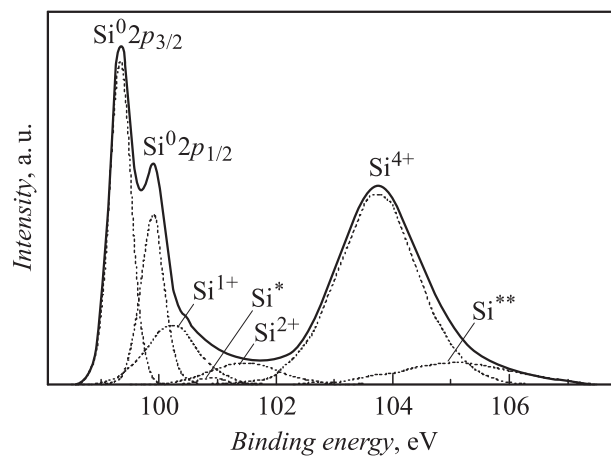


Рис. 2. Si 2*p*-фотоэлектронный спектр пор-Si, измеренный при $E = 800$ eV.

кремния в исследуемом приповерхностном слое образца (см. таблицу). Анализ полос поглощения $\text{Si}^0 2p_{3/2}$ и $\text{Si}^0 2p_{1/2}$ показал, что теоретически ожидаемое соотношение их интенсивностей 2:1 находится в пределах ошибки, допускаемой при использованной процедуре учета фона неупруго рассеянных электронов. Помимо линий, соответствующих различным валентным состояниям Si, в измеренном спектре присутствуют линии Si^* , Si^{**} , которые, по нашим предположениям, являются

Результаты разложения измеренного фотоэлектронного спектра на составные линии

Элемент разложения	Положение пика, eV	Полуширина пика на полувысоте, eV	Площадь пика, % от общего
$\text{Si}^0 2p_{3/2}$	99.3	0.42	21.1
$\text{Si}^0 2p_{1/2}$	99.9	0.49	12.4
Si^{1+}	100.3	1.33	9.0
Si^*	100.9	0.6	0.7
Si^{2+}	101.4	1.02	4.3
Si^{4+}	103.8	1.70	45.5
Si^{**}	105.2	2.20	7.0

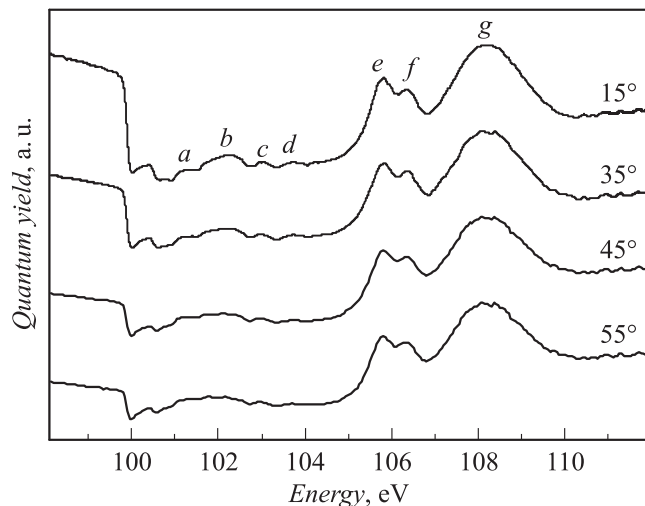


Рис. 3. Si $L_{2,3}$ -спектральные зависимости квантового выхода пористого кремния, измеренные при различных углах скользющего падения.

сателлитами наиболее интенсивных фотоэлектронных пиков и являются особенностью пористого кремния [7].

На рис. 3 представлены спектральные зависимости квантового выхода por-Si в области $L_{2,3}$ -края поглощения кремния, измеренные при различных углах скользющего падения излучения на образец — от 15° до 55° . Для наглядности спектры разнесены по оси ординат. Анализ спектров квантового выхода указывает на то, что структура, расположенная в диапазоне энергий 105–112 eV, принадлежит диоксиду кремния (детали e, f, g), а структура в диапазоне 100–104 eV относится к элементному кремнию ($a-d$). Из рисунка видно, что проявление структур, описывающих Si и SiO_2 , почти не зависит от угла падения излучения на образец; в то же время наблюдается существенное изменение формы спектра со стороны энергий, меньших Si $L_{2,3}$ -края поглощения в кремнии при изменении угла скользющего падения на образец. Следует обратить внимание на некоторую закономерность этого изменения: по мере увеличения угла скользющего падения на образец происходит „опускание“ левого края спектральной зависимости относительно других деталей. Принимая во внимание, что уже при угле скользющего падения 4° коэффициент отражения от поверхности

исследуемого образца очень мал (рис. 1), можно утверждать, что влияние отражения на спектр квантового выхода отсутствует.

Можно предположить, что в связи с пористой структурой por-Si глубина дрейфа электронов L в нем существенно возрастает (средняя глубина дрейфа в рассматриваемой области энергий составляет 10 nm). Как следствие, изменение угла скользкого падения излучения θ на образец приводит к значительному изменению расстояния, которое проходит рентгеновский луч внутри структуры на глубинах, не превосходящих L . Таким образом, вероятнее всего, изменение формы спектра квантового выхода por-Si является следствием зависимости величины ослабления интенсивности проходящего рентгеновского излучения от угла падения излучения на образец. Облучаемый слой пористого кремния работает аналогично традиционному фильтру. Такая ситуация может складываться лишь в условиях развития интерференционных эффектов внутри облучаемой структуры. Подобный вывод, безусловно, высказан в качестве предположения и требует тщательной проверки.

Полученные результаты указывают на то, что пористый кремний, полученный по нетрадиционной методике (без использования плавиковой кислоты), является частично аморфизированным, имеет на поверхности стабильный во времени окисел, не превышающий 5 nm.

Работа частично выполнена в рамках проекта МНТЦ № 3401.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку российско-германскому каналу центра синхротронного излучения BESSY II.

Список литературы

- [1] Szilágyi E., Pászti F., Hajnal Z., Battistig G. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section. B. 1996. V. 118. P. 617–621.
- [2] Ратников В.В., Сорокин Л.М., Соколов В.И., Калмыков А.Е. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 12. С. 2289–2295.
- [3] Филатова Е.О., Соколов А.А., Тарачева Е.Ю., Багров И.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 2. С. 36–41.
- [4] Filatova E., Stepanov A., Blessing C. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 2731–2744.
- [5] Shirley D.A. // Physical review B. 1972. V. 5. N 12.
- [6] Durrani S.M.A., Al-Kuhaili M.F., Khawaja E.E. // J. of Physics: Condensed Matter. 2003. V. 15. P. 8123–8135.
- [7] Errien N., Vellutini L., Louarn G., Floyer G. // Applied Surface Science. 2007. V. 253. P. 7265–7271.