

13,12

Окисление поверхности пористого кремния при воздействии импульсного ионного пучка: исследования методами XPS и XANES

© В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк

Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

E-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2013 г.)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и анализа ближней тонкой структуры поглощения (XANES) с использованием синхротронного излучения получены данные об изменении электронной структуры и фазового состава пористого кремния под действием импульсных ионных пучков. Выполнен анализ спектров фотоэмиссии основных уровней $Si2p$ и $O1s$ для различных углов сбора фотоэлектронов, валентной зоны, а также спектров ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения в области $Si L_{2,3}$ -краев исходных и облученных образцов. Установлено, что в результате облучения на поверхности пористого кремния формируется тонкая оксидная пленка, представленная преимущественно высшим оксидом SiO_2 , что приводит к увеличению запрещенной зоны оксида кремния. Такая пленка обладает пассивирующими свойствами, препятствующими деградации состава и свойств пористого кремния при контакте с окружающей средой.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория BESSY“ при частичной поддержке грантов РФФИ № 12-08-98047-р_Сибирь_а и 12-08-98043-р_Сибирь_а.

1. Введение

Пористый кремний (por-Si) является перспективным материалом для микро- и наносенсорике [1,2], однако стабильность его сенсорных характеристик невелика из-за процессов старения, проявляющихся в постепенном изменении его состава и свойств [3,4] вследствие взаимодействия с окружающей средой. С целью практического использования развитых поверхностей и высокой чувствительности к химическим реагентам por-Si применяют методы стабилизации и модификации его характеристик. При этом создают композитные структуры на его основе, а также используют различные виды термического, радиационного и других видов воздействия [3,5,6]. Известны результаты успешного применения воздействия мощных импульсных ионных пучков (МИП) на структуры на основе слоев пористого кремния [7]. Образцы облученного МИП композита por-Si/SnO_x обладают высокой и стабильной чувствительностью к малым концентрациям NO₂ при комнатной температуре [7], которая сохраняется после года хранения [8]. Однако механизмы и закономерности воздействия импульсных ионных пучков наносекундной длительности на структурно-фазовые превращения в por-Si существенно отличаются от вызванных большинством других видов воздействий, и на настоящий момент недостаточно изучены. В связи с этим не вполне понятно, какие изменения, вызванные термически и радиационно стимулированными процессами, в частности процессами диффузионной природы, приводят к повышению стабильности структур на основе por-Si. В настоящей работе с использованием методов

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) и анализа ближней тонкой структуры поглощения (X-ray absorption near edge structure, XANES) проведено исследование влияния облучения МИП на фазовый состав и электронную структуру пористого кремния. Исследовались слои с характерными размерами скелетона 8–10 нм и размерами пор 10–20 нм (мезопористый кремний).

2. Эксперимент

Слои por-Si были получены анодным травлением пластин КДБ-0.005 (111) в растворе HF(40%): C₃H₇OH = 1 : 1. Время травления составляло 2 мин при плотности тока 75 mA/cm². Сформированные слои толщиной ~ 5 μm имели характерный размер пор ~ 10–20 нм при пористости 50–60%.

Облучение пористого кремния производилось МИП (состав пучка ионов H⁺ — 15%, C⁺ — 85%, энергия 300 keV, длительность 60 ns) с плотностью тока ~ 20 A/cm² одним импульсом (ускоритель ТЕМП-4М, ТПУ, Томск). Доза ионов не превышала 10¹³ cm⁻². Анализ поверхности образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа показал, что при обработке МИП плавления поверхности por-Si не происходит (результаты не приводятся).

Для исследования химического состава и электронной структуры исходного и облученного por-Si применялись методы XPS и XANES с использованием российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения электронного накопите-

Результаты XPS-анализа линии Si 2p при различных углах сбора фотоэлектронов

Образец	Угол, °	S_{SiO_2} , %	S_{SiO_x} , %	$S_{\text{Si(эл.)}}$, %	λ	ΔE , eV	FWHM(O1s), eV
Исходный	30	23.75	21.25	55	0.8	3.8	1.65
	90	23	14	63	0.6	4	1.7
Облученный	30	66	12.8	21.2	3.7	4.4	1.5
	90	56.3	9.3	34.4	1.9	4.5	1.64

Примечание. $\lambda = (\text{SiO}_2 + \text{Si}_{\text{oxide}}/\text{Si}_{\text{el}})$.

ля BESSY II (Берлин) и измерительной станции RGL. Спектры поглощения измерялись путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов, падающих на образец. Измерения проводились в сверхвысоком вакууме $((3-5) \cdot 10^{-10} \text{ Torr})$. Спектры фотоэмиссии основных уровней Si2p и O1s и валентной зоны для образцов пористого кремния были измерены с шагом по энергии 0.05 eV с помощью полусферического анализатора Phoibos 150 (Specs) при энергии квантов 650 и 75 eV соответственно. Регистрация спектров осуществлялась с накоплением сигнала по результатам 5–7 проходов.

3. Результаты и обсуждение

Результаты анализа XPS-спектров основного уровня Si2p пористого кремния, измеренных с угловым разрешением, приведены на рис. 1. В спектре исходного об-

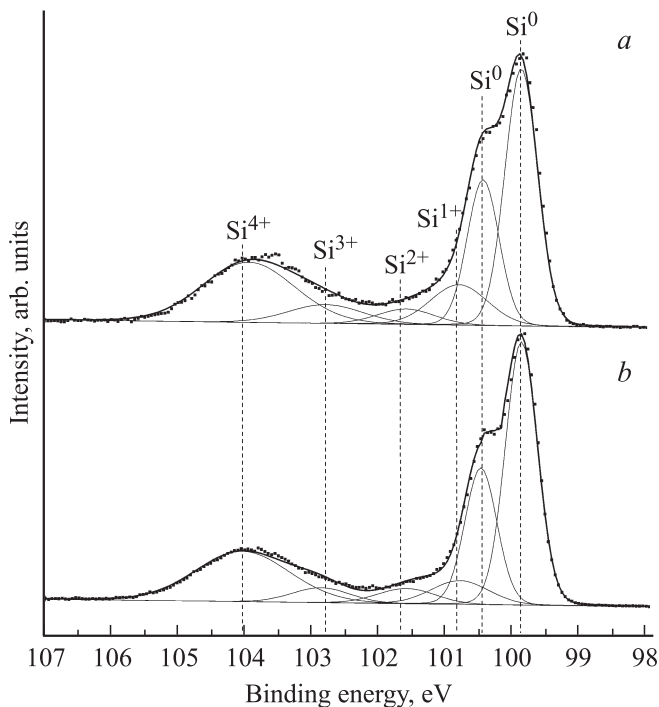


Рис. 1. Деконволюция XPS-спектров основных линий кремния Si 2p исходного пористого кремния для различных углов сбора фотоэлектронов. *a* — 30°, *b* — 90°.

разца наблюдается интенсивная дублетная линия с максимумом при энергии связи 99.7 eV, соответствующая элементному кремнию Si⁰. Энергетическое расщепление дублета Si 2p составляет 0.65 eV, а положение максимума низкоэнергетического компонента дублета — порядка 100.3 eV. Пик, расположенный в высокоэнергетической области спектра с энергией связи 104.1 eV, обозначенный Si⁴⁺, соответствует диоксиду кремния SiO₂. В энергетическом диапазоне между основными линиями спектра Si⁰ и Si⁴⁺ наблюдаются особенности, обусловленные присутствием различных субоксидов кремния, представляющих собой, согласно модели „случайных связей“, кремний-кислородные тетраэдры вида SiO_vSi_{4-v} ($v = 0, 1, 2, 3, 4$) [9]. Для количественной интерпретации состояния атомов кремния была проведена деконволюция спектров на компоненты с применением смешанной модели Лоренца–Гаусса с учетом асимметрии XPS-линий. Значения полуширин для линий Si⁰ и Si⁴⁺ были определены с помощью экспериментальных спектров эталонных образцов монокристаллического и термически окисленного образцов кремния. Положения линий промежуточных состояний кремния Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺ были выбраны в соответствии с литературными данными [10].

Видно, что при изменении угла сбора анализируемых фотоэлектронов от 30 до 90° (характеризующем изменении толщины анализируемого слоя от ~ 10 до ~ 20 Å) не наблюдается значительных изменений формы спектра Si 2p, а также соотношения интенсивности его основных компонентов. Однако наблюдается некоторое перераспределение интенсивности субоксидных компонентов спектра, которое заключается в снижении интенсивности компонента Si¹⁺ при переходе от скользящего угла сбора к нормальному. Это может быть связано с наличием на поверхности большого количества комплексов типа Si–H, Si–OH, а также комплексов Si–F, образующихся в процессе формирования пористого кремния [11]. Близкие значения параметра λ , характеризующего долю оксидов кремния в поверхностном слое (см. таблицу) при различных углах анализа для исходного пористого кремния свидетельствуют о достаточно однородном распределении оксидов S_{SiO_2} и субоксидов S_{SiO_x} кремния по глубине приповерхностного слоя. Изотропия поверхностного слоя также подтверждается близкими значениями параметра FWHM (full width at half maximum) кислородной линии O1s для различных глубин анализа.

На рис. 2 приведен спектр пористого кремния после облучения. Наблюдается резкое увеличение интенсивно-

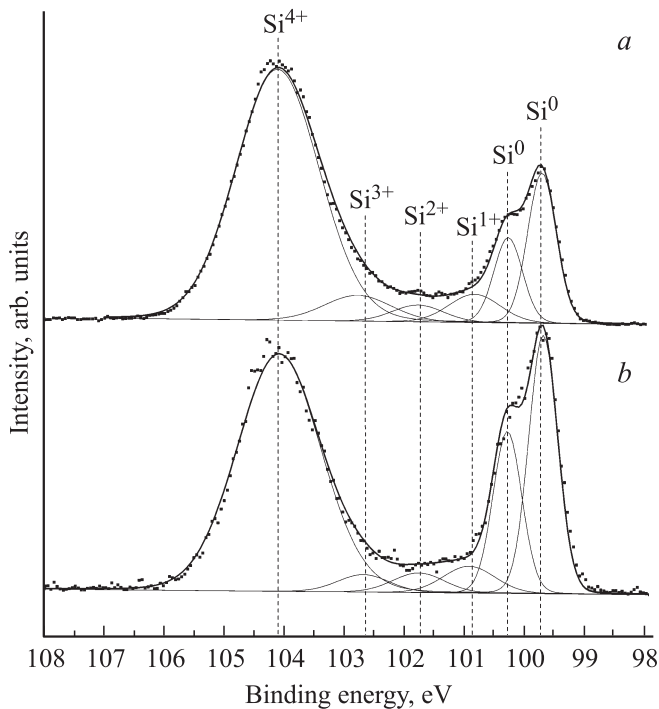


Рис. 2. Деконволюция XPS-спектров основных линий кремния Si 2*p* пористого кремния, облученного МИП, для различных углов сбора фотоэлектронов. *a* — 30°, *b* — 90°.

сти компонента Si⁴⁺ при одновременном уменьшении доли как элементного кремния, так и субоксидов.

Спектры облученного образца, полученные при различных углах сбора фотоэлектронов, свидетельствуют о существенной гетерогенности приповерхностной области по глубине. Из таблицы видно, что в тонком поверхностном слое преобладающей фазой является высший оксид кремния, концентрация которого падает при увеличении глубины анализа. Различие FWHM линии кислорода O1*s* и практически двукратное уменьшение λ при увеличении угла сбора фотоэлектронов от 30 до 90° также свидетельствуют о формировании окисленного слоя у поверхности пористого кремния. Отметим также, что окисление поверхности сопровождается значительным увеличением энергетического зазора (~ 0.5 eV) между линиями окисленного и элементного кремния. Такие изменения спектров обусловлены значительным окислением поверхности вследствие нагрева поверхностных слоев при воздействии МИП [7] за счет введения большого количества энергии (0.6 J/cm²) за короткий промежуток времени (60 ns). Представленные результаты показывают, что вследствие термического и радиационного воздействия МИП за короткий промежуток времени в приповерхностных слоях образуется большая концентрация точечных дефектов, что значительно увеличивает интенсивность диффузионных процессов. Следствием этого является перераспределение кислорода, в частности, за счет восходящей диффузии кислорода из приповерхностных областей

пористого кремния, сопровождаемой снижением концентрации субоксидов и существенным увеличением концентрации SiO₂ вблизи поверхности. Нельзя также исключить возможность поступления кислорода к субоксидам кремния из адсорбированных пленок на поверхностях скелетона в результате воздействия ионных пучков.

На рис. 3. показаны XPS-спектры валентных электронов исходного образца *por-Si* и образца после облучения импульсным ионным пучком. Широкая валентная полоса в данных спектрах сформирована электронами внешних оболочек кислорода O2*p* и кремния Si 3*p*, 3*s* [12]. Основной максимум полосы для исходного образца расположен при энергии 6.9 eV. За краем основной валентной полосы наблюдается протяженный участок (5–1.9 eV), после которого интенсивность спектра снижается до нуля. По-видимому, электронные состояния в данной области спектра обусловлены наличием включений кристаллического кремния в матрице субоксидов, а также влиянием самих субоксидов на электронную структуру поверхности пористого кремния, снижающим ширину его запрещенной зоны [9].

Основной максимум спектра валентной полосы образца пористого кремния после воздействия МИП сдвигается в область высоких значений энергии связи (7.5 eV), а интенсивность на участке за краем валентной полосы резко снижается в отличие от спектра исходного образца и падает до нуля при энергии связи 3.7 eV. Такой сдвиг свидетельствует об увеличении ширины запрещенной зоны поверхностной области и формировании пленки, состоящей в основном из высшего оксида, а также субоксидов кремния. Локализация особенности спектра на энергиях ~ 13 eV в образцах, подвергнутых импульсному ионному воздействию, также может быть связана с формированием на поверхности тонкого слоя, состоящего преимущественно из SiO₂.

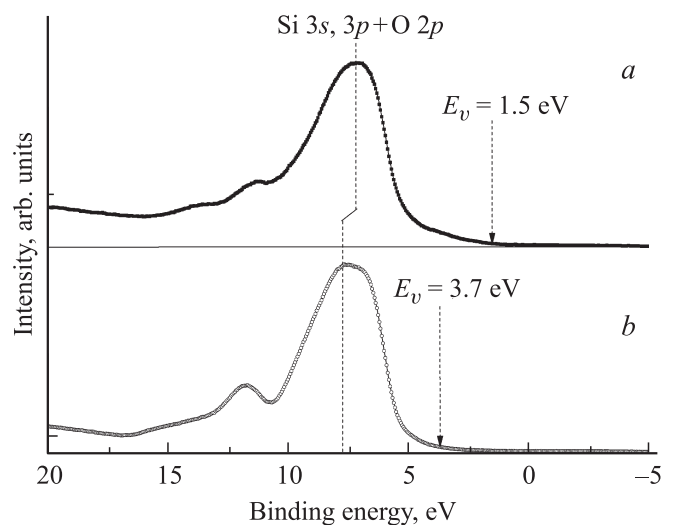


Рис. 3. XPS-спектры валентной области образцов пористого кремния до (*a*) и после облучения (*b*).

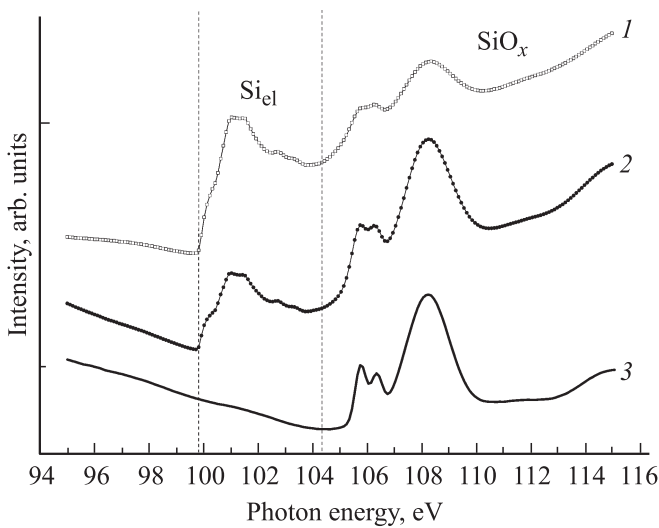


Рис. 4. XANES $L_{2,3}$ -край поглощения кремния. 1 — исходный пористый кремний, 2 — облученный образец пористого кремния, 3 — эталонный SiO_2 (режим записи спектров TEY).

На рис. 4 представлены XANES-спектры исходного и модифицированного МИП пористого кремния, а также эталонного „термического“ диоксида кремния. В спектре исходного пористого кремния выделяются край поглощения элементного кремния, находящийся в энергетическом диапазоне (100–104 eV), и край поглощения окисленного кремния (104–110 eV). Край поглощения элементного кремния обладает тонкой структурой, а именно имеется резкий подъем, а также характерный двойной максимум в диапазоне энергий 102.3–103.6 eV, что соответствует монокристаллическому кремнию [13,14]. При энергиях, больших 104 eV, спектр исходного Si имеет форму, схожую со спектром эталонного SiO_2 , однако его структура более размыта. Дублетная структура предкраевого резонанса при энергиях фотонов 105.5–106.3 eV практически не разрешается, а ширина основного пика превышает данное значение для термического SiO_2 на ~ 0.4 eV, что указывает на присутствие в поверхностных слоях пористого кремния достаточно большого количества дефектных субоксидных включений [15].

В спектре образца облученного МИП наблюдается перераспределение интенсивностей основных краев поглощения. Интенсивность края элементного кремния существенно снижается, однако тонкая структура, свидетельствующая о кристалличности строения элементного кремния, сохраняется. Подынтегральная площадь края окисленного кремния значительно увеличивается, а форма ее линии становится близкой к форме, наблюдаемой для эталонного SiO_2 . Дублетная структура 105.5–106.3 eV SiO_x достаточно хорошо разрешена, однако она отличается от спектра диоксида кремния. Ширина линии основного максимума в крае поглощения SiO_x составляет 2 eV, что на 0.2 eV выше значения для термического SiO_2 .

Такие изменения спектра свидетельствуют о значительном доокислении приповерхностного слоя пористого кремния и увеличении в нем доли высшего оксида. Однако отмеченные различия спектральных особенностей края поглощения SiO_x модифицированного пористого кремния и эталонного SiO_2 показывают присутствие некоторой доли субоксидных включений, наличие которых подтверждается сдвигом края поглощения в сторону низких энергий фотонов на 0.8 eV относительно наблюдаемого для термического SiO_2 .

4. Заключение

Анализ электронной структуры пористого кремния, выполненный с использованием методов XPS и XANES, показал, что изначально изотропное распределение окисленного кремния, представленного как высшим оксидом SiO_2 , так и различными по составу субоксидами, в результате воздействия МИП претерпевает существенное изменение и становится неоднородным по глубине. Термически и радиационно стимулированные процессы диффузии кислорода из приповерхностных слоев к поверхности, а также возможное участие в окислительных процессах адсорбированных кислорода и воды приводит к формированию гетерогенной структуры, представленной вблизи поверхности преимущественно фазой SiO_2 . При этом существенно снижается доля субоксидов в приповерхностных слоях пористого кремния. В результате наблюдается перестройка зонной структуры исследуемого материала, что проявляется в увеличении его запрещенной зоны. Формирование тонкой пленки высшего оксида SiO_2 , обладающей пассивирующими свойствами, препятствует деградации состава и свойств пористого кремния при контакте с окружающей средой.

Авторы благодарят Г.Е. Ремнева и А.И. Пушкарева (ТПУ, Томск) за облучение МИП образцов.

Список литературы

- [1] H. Saha. *Int. J. Smart Sensing Intelligent Systems* **2**, 34 (2008).
- [2] G. Amato, L. Boarino, F. Bellotti. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4409 (2004).
- [3] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворожнюк, В.Е. Росликов, Е.А. Курдюкова, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев, В.Е. Кан, И.В. Пономарева. *ФТП* **45**, 5, 702 (2011).
- [4] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская. *ЖТФ* **82**, 2, 150 (2012).
- [5] В.В. Болотов, В.Е. Росликов, Е.А. Росликова, К.Е. Ивлев, Е.В. Князев, Н.А. Давлеткильдеев. *ФТП* **48**, 3, 412 (2014).
- [6] Л.М. Сорокин, В.И. Соколов, А.П. Бурцев, А.Е. Калмыков, Л.В. Григорьев. *Письма в ЖТФ* **33**, 24, 69 (2007).
- [7] В.В. Болотов, В.С. Ковивчак, А.А. Корепанов, Е.В. Князев, С.Н. Несов, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, П.М. Корусенко, Р.В. Шелягин. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **12**, 64 (2011).

- [8] А.А. Корепанов, В.В. Болотов, К.Е. Ивлев, П.М. Корусенко, Д.В. Чередов. Тез. докл. IV Всерос. конф. „Физические и физико-химические основы ионной имплантации“. Новосибирск (2012). С. 112.
- [9] Ю.Н. Новиков, В.А. Грищенко. ФТТ **54**, 3, 465 (2012).
- [10] S. Basu. Crystalline Silicon — Properties and Uses. InTech (2011). P. 23–42.
- [11] M.J. Sailor. Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.(2012). P. 42.
- [12] J.L. Alay, W. Vandervorst. J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 4, 2420 (1994).
- [13] M. Kasrai, W.N. Lennard, R.W. Brunner, G.M. Bancroft, J.A. Bardwell, K.H. Tan. Appl. Surf. Sci. **99**, 303 (1996).
- [14] С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Д.А. Коюда, К.Н. Панков, А.В. Ершов, Д.А. Грачев, А.И. Машин, Э.П. Домашевская. ФТП **47**, 10, 1327 (2013).
- [15] Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, Э.Ю. Мануковский, С.Ю. Турищев, С.Л. Молодцов, Д.В. Вялых, А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, В.Г. Шенгуров, С.П. Светлов, В.Ю. Чалков. ФТТ **46**, 2, 335 (2004).