

06

Особенности атомного и электронного строения нитевидного кремния, сформированного на подложках с различным удельным сопротивлением по данным ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии

© С.Ю. Турищев¹, В.А. Терехов¹, Д.Н. Нестеров¹,
К.Г. Колтыгина¹, В.А. Сиваков², Э.П. Домашевская¹,

¹ Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

² Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 17 октября 2014 г.

Массивы нитевидного кремния были получены методом жидкофазного металл-ассистированного химического травления с использованием подложек кристаллического кремния. Сформированные массивы и отдельные нити изучались методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Электронное строение и фазовый состав поверхности и приповерхностных слоев сформированных массивов были изучены методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Показано, что морфологически более развитый образец, сформированный на подложке с низким удельным сопротивлением, значительно сильнее подвержен окислению с заметным образованием фаз промежуточных оксидов кремния. Массив нитей, сформированных на подложке с высоким удельным сопротивлением, также подвержен естественному окислению, но в существенно меньшей степени, а с увеличением глубины анализа содержит в основном фазу кристаллического кремния, составляющего объем сформированных нитей.

С момента получения видимой фотолюминесценции на пористом кремнии [1] вопросы создания кремниевых наноструктур, обладающих стабильными во времени светоизлучающими свойствами, вызывают активный научный и практический интерес [2,3]. Разработанные в последнее время технологии позволяют формировать массивы на-

ноструктурированных кристаллических нитей кремния, в том числе нанометровых сечений, что, несомненно, представляет интерес для различных применений в областях оптоэлектроники, фотоники и фотовольтаики [4]. Здесь вопросы стабильности проявляемых свойств, в первую очередь светоизлучающих, являются одними из самых главных и требуют детального изучения особенностей атомного и электронного строения, межатомного взаимодействия и фазового состава. Поэтому неразрушающие методы рентгеновской спектроскопии с вариацией толщины анализируемого слоя, обладающие повышенной чувствительностью к электронному строению и локальному окружению атомов заданного сорта, чрезвычайно востребованы и информативны [5–9]. Работа посвящена изучению особенностей атомного и электронного строения и фазового состава нитевидных массивов Si методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES — Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy).

Образцы нитевидного Si были получены методом металл-ассистированного жидкофазного химического травления MAWCE (Metal Assisted Wet Chemical Etching) [4]. Использовались пластины кристаллического кремния *c*-Si (100) диаметром 100 mm с высокой (10^{20} cm^{-3} ; удельное сопротивление $< 0.005 \text{ }\Omega/\text{cm}$) и с низкой (10^{15} cm^{-3} ; удельное сопротивление $\sim 1\text{--}5 \text{ }\Omega/\text{cm}$) степенью легирования бором (B). Здесь и далее назовем образец, сформированный на подложке с высоким удельным сопротивлением (20 min травления) *LD*-SiNW, а с низким удельным сопротивлением (60 min травления) *HD*-SiNW (low (high) density silicon nanowires — кремниевые нанонити низкой (высокой) плотности).

На первом этапе наночастицы серебра осаждались на поверхность пластины Si при ее погружении на 30 s в водный раствор AgNO_3 и HF (0.2 и 5 mol, объемное соотношение 1:1). На втором этапе пластины, покрытые наночастицами серебра, погружались в раствор, содержащий 5 mol плавиковой кислоты и перекись водорода (30%). Образец, сформированный на подложке с высоким удельным сопротивлением, травился в растворе 20 min, а с низким удельным сопротивлением — 60 min. Остаточные наночастицы Ag удалялись промывкой в азотной кислоте (65%) в течение 15 min.

Анализ атомного строения и морфологии нитевидного кремния осуществлялся методами сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss ULTRA 55, FE-SEM), просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (FEI CM200FEG, CM 20).

Спектры USXES позволяют получить информацию о локальной парциальной плотности занятых электронных состояний в валентной зоне исследуемого материала. Исследования методом USXES $L_{2,3}$ -спектров кремния были проведены на ультрамягком рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500 [10]. Глубина анализа составляла 10, 35, 60 и 120 nm при соответствующем ускоряющем напряжении 1, 2, 3 и 6 kV, подаваемом на рентгеновскую трубку. Рабочий вакуум в рентгеновской трубке и в объеме спектрометра составлял $\sim 10^{-4}$ Pa. Энергетическое разрешение составляло ~ 0.3 eV.

На рис. 1, *a, b* приведены типичные изображения поперечного сечения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии от образцов *HD-SiNW* и *LD-SiNW* на *c-Si* с присущей им пористой структурой кремниевых нанонитей. Наблюдался упорядоченный рост нитей, сохраняющих кристаллографическую ориентацию подложки. Длина нитей составила около $5 \mu\text{m}$ после 60 min травления образца *HD-SiNW* и $20 \mu\text{m}$ для *LD-SiNW* после 20 min травления. По данным просвечивающей электронной микроскопии (вставки на рис. 1) отчетливо видно, что нитевидные кристаллы образца *HD-SiNW* имеют очень развитую пористую структуру по сравнению с *LD-SiNW*, с нанокристаллами кремния, расположенными на боковых стенках нити. Такая пористая микроструктура нанонитей является типичной для нитевидных кристаллов кремния, полученных методом MAWCE на силнолегированной кремниевой подложке [11].

На рис. 2, *a* представлены Si $L_{2,3}$ -спектры образца *HD-SiNW*, зарегистрированные для различных значений глубины информативного слоя (экспериментальные спектры представлены точками). Si $L_{2,3}$ -спектры от образца *LD-SiNW* приведены на рис. 2, *b*. Если сопоставить эти спектры между собой и со спектрами эталонных образцов *c-Si*, SiO_2 , также приведенными на рис. 2, то нетрудно заметить существенные различия между Si $L_{2,3}$ -спектрами двух массивов, обусловленные, прежде всего, различной толщиной оксидного слоя. Также представляется возможным отметить плавные изменения в распределении спектральных особенностей с увеличением глубины анализа.

Спектр массива нанонитей образца *HD-SiNW* при глубине анализа 10 nm имеет два максимума при энергиях 89 и 94.7 eV и спутник при энергии 77 eV (рис. 2, *a*), характерные для спектра SiO_2 , что свидетельствует о преобладании в составе поверхностного 10-nm нанослоя оксида кремния. Далее, при 35 nm соотношение интенсивностей

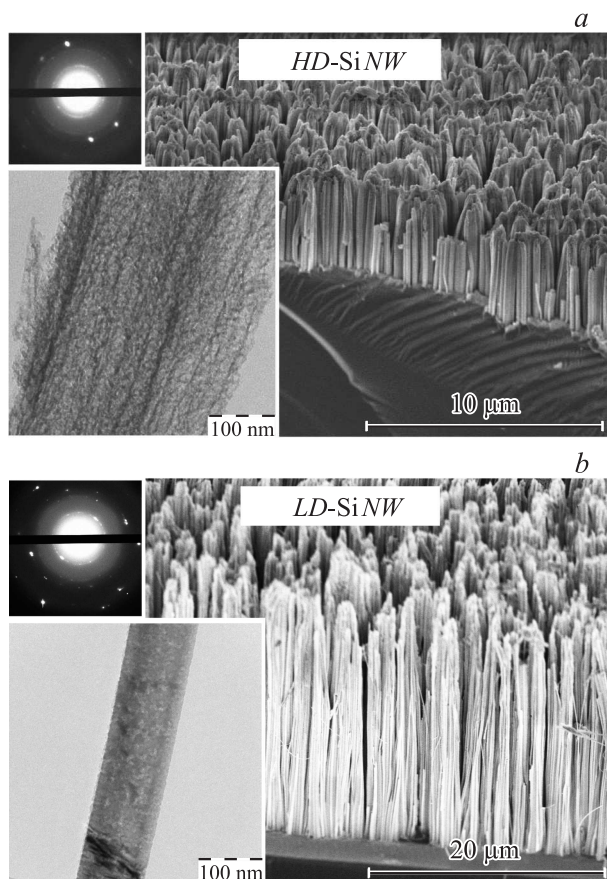


Рис. 1. Нитевидные кристаллы кремния образцов *HD-SiNW* (a) и *LD-SiNW* (b) по данным растровой электронной микроскопии. Вставки: данные микродифракции и просвечивающей электронной микроскопии.

пиков почти не меняется, но провал между ними уменьшается, и проявляется слабо выраженное плечо при $E \sim 92$ eV. С увеличением глубины анализа до 120 nm вклад особенности при $E \sim 92$ eV в UXSES Si $L_{2,3}$ -спектре несколько увеличивается, свидетельствуя о влиянии на спектр элементарного кремния.

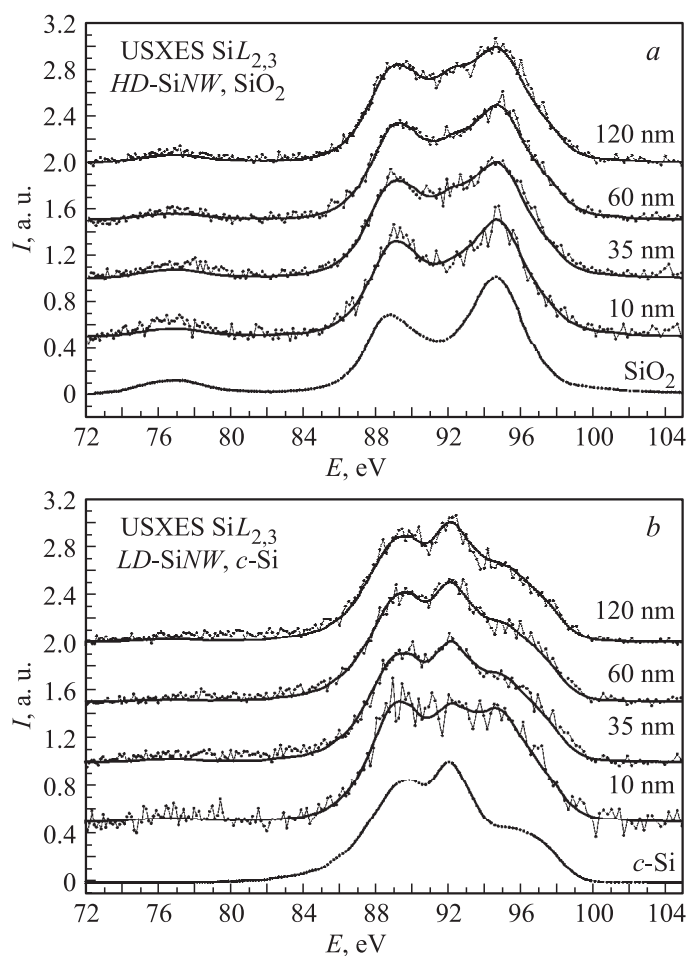


Рис. 2. Серия Si $L_{2,3}$ USXES спектров образцов *HD-SiNW* (a) и *LD-SiNW* (b), зарегистрированных при различной глубине анализа, а также эталонных SiO₂ и *c-Si*. Сплошной линией показаны модельные спектры.

На рис. 2, b представлены Si $L_{2,3}$ -спектры другого массива нитевидных кристаллов от образца *LD-SiNW*. Сразу отметим существенные отличия в распределении основных спектральных особенностей от преды-

Фазовый состав образцов *LD-SiNW* и *HD-SiNW* на различных глубинах информативного слоя

Образец	Глубина анализ, nm	c-Si, mol.%	SiO ₂ , mol.%	SiO _x , mol.%	Погрешность, %
<i>HD-SiNW</i>	10	0	35	65	8
	35	13	37	50	8
	60	19	34	47	6
	120	24	42	34	6
<i>LD-SiNW</i>	10	45	22	33	6
	35	67	13	20	10
	60	72	8	20	7
	120	74	11	15	10

дущего массива образца *HD-SiNW*. При глубине анализа 10 nm в Si $L_{2,3}$ -спектре между максимумами оксида кремния (89 и 94.7 eV) появляется сопоставимый по интенсивности главный максимум кристаллического кремния. Это свидетельствует, прежде всего, о существенно более тонком оксидном слое на поверхности нитей данного массива. По мере увеличения глубины анализа от 35 nm и далее до 120 nm вклад интенсивности главного максимума кристаллического кремния в спектр возрастает и становится преобладающим.

Таким образом, если для массива нанонитей *HD-SiNW* особенность при 92 eV, соответствующая фазе элементарного кремния, едва проявляется при глубине анализа ≥ 35 nm, то в случае другого массива — *LD-SiNW* эта особенность явно доминирует, начиная от глубины анализа в 35 nm и выше.

Для количественного описания изменений в фазовом составе по глубине образцов было проведено моделирование экспериментальных спектров с помощью спектров эталонных образцов по нашей методике, описанной детально в работе [12]. Результаты моделирования по этой методике представлены в таблице, а на рис. 2 модельные спектры проведены тонкой сплошной линией. В качестве эталонов промежуточных оксидов кремния SiO_x были использованы Si $L_{2,3}$ -спектры из работы [13]. В целом вклад этих эталонных спектров иллюстрирует возможное присутствие субоксидов кремния в составе поверхностных слоев нитевидных массивов кремния.

Хорошее совпадение экспериментальных и модельных спектров свидетельствует о достаточно адекватных результатах моделирования и достоверности данных о фазовом составе поверхностных слоев нитевидных массивов кремния. Из таблицы следует, что в образце *HD-SiNW* имеется тонкий ~ 10 nm поверхностный оксидный слой, не содержащий элементарного кремния. Далее при всех глубинах анализа основной вклад в фазовый состав морфологически развитой поверхности образца *HD-SiNW* вносят оксиды кремния SiO_x и SiO_2 . В другом массиве нитевидных кристаллов образца *LD-SiNW* кристаллический кремний обнаруживается уже в 10-nm слое в сопоставимом с оксидом количестве, возрастающем на глубине 35 nm и преобладающем далее на больших глубинах анализа до 120 nm.

В целом результаты фазового анализа с помощью моделирования формы экспериментальных спектров с использованием эталонных хорошо согласуются с электронномикроскопическими данными. Основу нитей в образце *LD-SiNW*, полученном на пластине кремния с высоким удельным сопротивлением, составляет кристаллический кремний, покрытый тонким оксидным слоем менее 10 nm. Поверхность другого массива нанонитей образца *HD-SiNW*, полученного на пластине кремния с низким удельным сопротивлением, покрыта значительно (на один-два порядка) более толстым слоем оксидов кремния по сравнению с образцом *LD-SiNW*. Это можно объяснить сильно развитой поверхностью массивов нитей этого образца.

Таким образом, с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии показаны существенные отличия в электронном строении и фазовом составе образцов массивов нитевидного кремния, сформированных с различным временем травления подложек разного уровня легирования. Проведенный анализ фазового состава при изменении глубины информативного слоя от 10 до 120 nm показал, что морфологически более развитый образец *HD-SiNW* гораздо сильнее подвержен окислению и имеет более толстый слой поверхностных оксидов, более чем на порядок превосходящий толщину оксидного слоя в массиве нитей образца *LD-SiNW*.

Исследование частично выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.574.21.0093, а также в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы, проект № 1606.

Авторы благодарны за поддержку National Science Foundation of Germany (DFG, German-Russian Grant N SH1893/4-1).

Список литературы

- [1] *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 10. P. 1046–1048.
- [2] *Jung K.H., Shin S., Kwong D.L.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. N 10. P. 3046–3064.
- [3] *John G.C., Singh V.A.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. N 8. P. 5329–5334.
- [4] *Sivakov V.A., Voigt F., Berger A., Bauer G., Christiansen S.H.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 125446.
- [5] *Domashevskaya E.P., Golikova O.A., Terekhov V.A., Trostyanskii S.N.* // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 90. P. 135–138.
- [6] *Shulakov A.S.* // Crystal Research and Technology. 1988. V. 23. N 6. P. 835–838.
- [7] *Терехов В.А., Тростянский С.Н., Селезнев А.Е., Домашевская Э.П.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. Т. 5. С. 74–78.
- [8] *Turishchev S.Yu., Terekhov V.A., Kashkarov V.M., Domashevskaya E.P., Molodtsov S.L., Vyalykh D.V.* // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2007. V. 156–158. P. 445–451.
- [9] *Terekhov V.A., Kashkarov V.M., Turishchev S.Yu., Pankov K.N., Volodin V.A., Efremov M.D., Marin D.V., Cherkov A.G., Goryainov S.V., Korchagin A.I., Cherepkov V.V., Lavrukhin A.V., Fadeev S.N., Salimov R.A., Bardakhanov S.P.* // J. Materials Science and Engineering B. 2008. V. 147. P. 222–225.
- [10] *Зимкина Т.М., Фомичев В.А.* Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Л.: ЛГУ, 1971. 132 с.
- [11] *Sivakov V.A., Bronstrup G., Pecz B., Berger A., Radnoczi G.Z., Krause M., Christiansen S.H.* // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. N 9. P. 3798–3803.
- [12] *Terekhov V.A., Kashkarov V.M., Manukovskii E.Yu., Schukarev A.V., Domashevskaya E.P.* // J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 2001. V. 114–116. P. 895.
- [13] *Wiech G., Feldhutter H.-O., Simunek A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 12. P. 6981–6989.