

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИТА por-Si/SnO_x МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

П.М. Корусенко, В.В. Болотов, Е.В. Князев, В.С. Ковивчак,
А.А. Корепанов, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк

Омский филиал института физики полупроводников СО РАН,
Омск, Россия, тел. (3812) 56-01-74, факс: (3812) 56-01-74, e-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

Методами растровой электронной микроскопии, оже- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии исследованы структура, элементный и фазовый состав нанокомпозигов, сформированных на основе por-Si/SnO_x с использованием ионного перемешивания.

Введение

Создание высокочувствительного сенсора на базе пористого кремния (ПК) является одним из актуальных направлений в микро- и нано-сенсорике. Его преимущество заключается в высокой удельной площади поверхности до $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Однако ПК, как правило, является нестабильной системой из-за процессов постепенного окисления стенок пор [1]. Поэтому для стабилизации его структуры целесообразно добавлять оксиды металлов (SnO_x , $\text{In/Ga}_2\text{O}_3$ и др.), которые создают на границе раздела ПК / оксид металла гетеропереход.

При создании функциональных поверхностных структур весьма перспективным является использование мощных ионных пучков (МИП), главным образом, из-за возможности получения целой иерархии структурно-фазовых состояний на больших толщинах за счёт протекания сильнотермических коллективных процессов различной природы.

В данной работе проведен анализ элементного и фазового состава поверхности слоев нанокомпозигов, сформированных на основе por-Si/SnO_x с использованием ионного перемешивания. Можно ожидать, что на эксплуатационные характеристики подобных сенсорных структур существенным образом будет влиять особенности фазового состояния олова и структурные параметры матрицы (por-Si). Поэтому в данном исследовании проведен детальный анализ химического состояния олова для образцов с различной пористостью. Пленка оксида олова, нанесенная методом магнетронного напыления на пористый кремний, перемешивалась МИП наносекундной длительности.

Методика эксперимента

Для получения слоев кремния с различной пористостью использовалось анодное травление полированных пластин монокристаллического кремния p-типа КДБ-0.005 (111) толщиной 300 мкм. Для анодного травления использовался электролит состава $\text{HF}(40\%): \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = 1:1$. Время травления для получения слоев толщиной ~ 5 мкм составляло 120 с [1]. Пористость полученных слоев составляла 40%, 50%, 60%, 70%.

Для формирования пленки оксида олова толщиной 100 нм использовалось магнетронное напыление в плазме аргона, при давлении 8 Па. Ток

разряда составлял 100 мА, напряжение 500 В, длительность процесса напыления 60 мин [1].

Облучение протон - углеродным (H - 30%, C - 70%) МИП с энергией 300 кэВ, длительностью 60 нс и плотностью тока порядка $30 \text{ А}/\text{см}^2$ проводилось на ускорителе ТЕМП.

Результаты оже- и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были получены на аналитическом комплексе фирмы RIBER в условиях сверхвысокого вакуума порядка 10^{-10} Торр. Для определения распределения элементов по глубине была использована методика послойного ионного травления аргоном с энергией пучка 3 кэВ.

Исследование морфологии поверхности нанокомпозигов проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6610LV.

Результаты и обсуждение

Анализ поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии позволил установить наличие глобулярных образований с характерным размером порядка 200 нм, что является следствием инициированных воздействием МИП термических процессов. Наблюдаются также отдельные включения островков оксида олова неправильной формы, что, по-видимому, связано с неоднородностью структуры поверхности матрицы (рис.1).

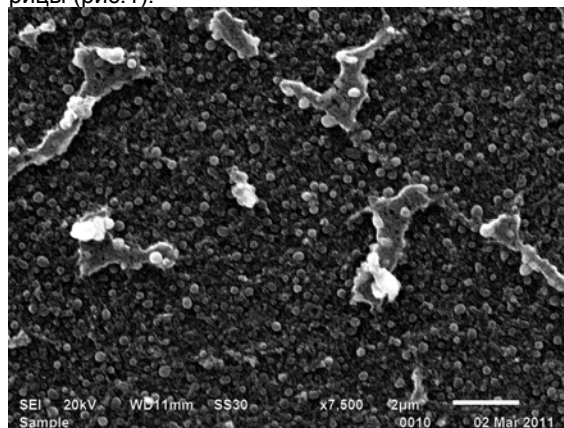


Рис.1. РЭМ изображение поверхности нанокомпозигов por-Si/SnO_x с пористостью 50%

Обзорные фотоэлектронные спектры всех образцов показали наличие на поверхности сле-

дующих химических элементов: кислорода, олова, углерода и кремния.

Детальный анализ наиболее интенсивной линии β -олова $\text{Sn}3d_{5/2}$ позволил установить, что ее положение для всех образцов сдвинуто в область высоких энергий относительно энергии металлического олова (484,6 эВ) на значения 485,1 – 486,6 эВ, что соответствует энергиям, характерным для SnO_2 . Однако, присутствие 2-х валентного олова исключить нельзя, т.к. энергии для SnO и SnO_2 близки [2 - 6]. Поэтому химическое состояние олова дополнительно определялось при помощи метода, основанного на расчете модифицированного оже параметра Вагнера [3, 5, 6]. Данный параметр не зависит от статистического заряда и является параметром, характерным для данного химического состояния и представляет собой сумму энергии связи фотоэлектрона и кинетической энергии оже электрона для наиболее интенсивной линии элемента. Значение данного параметра для всех образцов оказывается близким к известному из литературы значению для диоксида олова [3], что так же подтверждает низкое содержание β -олова в металлическом состоянии (~3-5 ат.%). Наблюдается тенденция сдвига значения оже-параметра с увеличением пористости в сторону значений характерных для диоксида олова. Наиболее близким к SnO_2 значением данного параметра обладает образец с максимальной пористостью (рис. 2).

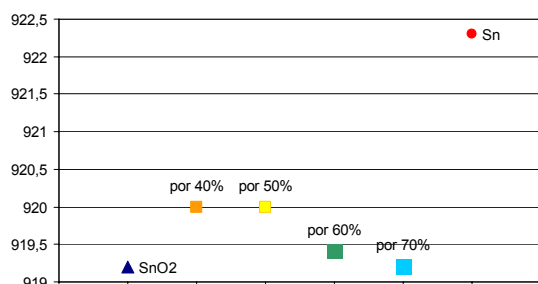


Рис. 2. Результаты расчета модифицированного параметра Вагнера для всех образцов

Линия кислорода во всех образцах может быть представлена в виде суперпозиции трех компонент, отвечающих адсорбированному кислороду в различных формах (C-O связи, OH-группы, адсорбированная вода, и др.) (энергии 532,2-532,5 эВ), а также решеточному кислороду, входящему в состав химических соединений кремния (529-529,5 эВ) и β -олова (530,4-530,6 эВ) (рис. 3) [4].

Отношение интенсивностей данных компонент изменяется, с изменением пористости образца. С увеличением пористости образца наблюдается сдвиг линии кислорода в область высоких энергий, что, по-видимому, связано с увеличением доли адсорбированного кислорода в различных химических состояниях.

Для исследования механизма образования связей кислорода с металлическим оловом при образовании оксидов мы наблюдали за состояниями субвалентной $4d$ -оболочки Sn (Рис. 4). Данный спин дублет является неразрешенным, так как энергия связи между $\text{Sn}4d_{5/2}$ и $\text{Sn}4d_{3/2}$

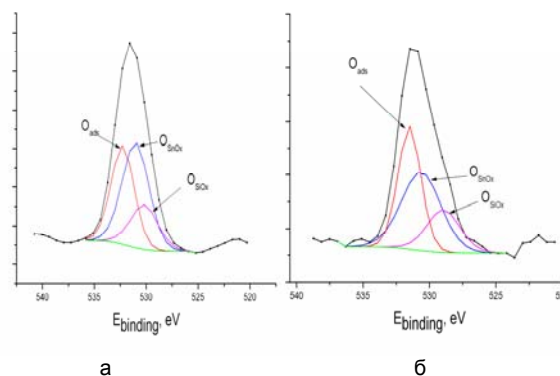


Рис. 3. Разложение линии кислорода O1s для образцов нанокompозита por-Si/SnO_x с пористостью 40% (а) и пористостью 50% (б)

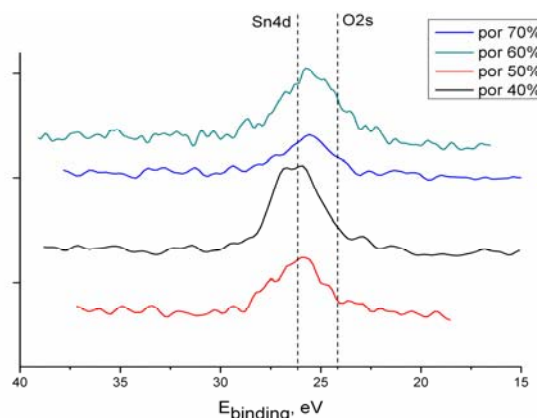


Рис. 4. Спектры Sn4d для образцов нанокompозита por-Si/SnO_x с различной пористостью

составляет менее 1 эВ [5, 6]. Энергия связи этого пика меняется в интервале 26,3 - 26,6 эВ. Такое значение энергии связи Sn4d хорошо совпадает с литературными данными как для SnO_2 26,6 эВ, так и для SnO – 26,5 эВ, приведенными в базах данных [5, 6]. Кроме того на данных энергиях имеет место наложение на линию Sn4d валентной кислородной линии O2s с максимумом энергий 23,5 - 24,3 эВ, отвечающей адсорбированному кислороду. По литературным данным связанный кислород практически не проявляет O2s состояние в РФЭС [4]. С увеличением пористости образцов наблюдается смещение суперпозиции линий Sn4d и O2s в область меньших энергий, а также увеличение интенсивности линии O2s, что может свидетельствовать об увеличении доли адсорбированного кислорода и увеличении степени гибридизации [7].

Анализ линии кремния Si2p позволил установить, что кремний присутствует в двух химических состояниях: элементном, с максимумом энергии 99,15 - 99,3 эВ, а так же окисленном состоянии, с максимумом энергии 102,5 - 103,2 эВ. Соотношение площадей данных линий позволяет предположить, что кремний в анализируемом слое присутствует преимущественно в окисленном состоянии. Однако нельзя забывать о возможном наличии Si-H и Si-O-C связей, значения которых близки к значению для оксида кремния.

Обзорные оже-спектры для всех образцов

снимались в широком диапазоне энергий 50 – 600 эВ. На спектрах регистрируются линии кремния Si(LMM), олова Sn(MNN), кислорода O(KLL) и углерода C(KLL).

Пик кремния Si(LMM) имеет две составляющие, с максимумами на 76 и 92 эВ, отвечающие кремнию в оксидных состояниях и элементному кремнию соответственно, что также коррелирует с данными РФЭС, однако форма линии имеет особенности, которые не позволяют нам исключить наличие Si-H связей на поверхности образцов [3, 5, 6, 8].

Анализ поверхности образца с применением ионного распыления показал, что состав нанокompозита существенно изменяется с увеличением времени травления. Наряду с перераспределением приведенных интенсивностей для различных элементов, можно отметить также изменение их химического состояния. С увеличением времени травления составляющая чистого кремния возрастает, а энергетическое положение линии кремния (LMM) смещается в сторону больших кинетических энергий к значению 92 эВ, и ее форма приобретает вид, соответствующий Si-Si связи.

Дублетный оже-переход Sn(MNN) слабо разрешается по всей глубине ионного травления, что может указывать на суперпозицию в спектрах линий окислов SnO_x с различными коэффициентами стехиометрии и атомов β -олова в металлическом состоянии [3, 8, 9]. Скорость ионного травления нанокompозита данного состава была оценена ранее в работе [1] и составляла порядка 2 нм в минуту. В соответствии с этим глубина проникновения оксида олова в пористый слой составляет порядка 1,5 мкм.

Анализ линии O(KLL) показал смещение кислорода в сторону больших кинетических энергий относительно значения для элементного кислорода [8], что свидетельствует о наличии химической связи кислорода с элементами нанокompозита. С увеличением времени травления наблюдается уменьшение приведенной интенсивности линии кислорода в оже-спектре, что говорит о наличии на поверхности некоторого количества адсорбированного кислорода.

Пик углерода регистрируется на всей глубине профиля, однако его концентрация резко снижается на глубине ~150 - 200 нм, что говорит о присутствии на поверхности образцов адсорбиро-

ванных соединений углерода (C-O, C-H и др.). Присутствие углерода на значительном расстоянии от поверхности 1-1,5 мкм, связано, по-видимому, с методом получения пористого кремния.

Заключение

В результате воздействия МИП происходит быстрое плавление, и кристаллизация приповерхностного слоя, что приводит к образованию глобулярных структур с характерным размером порядка 200 нм.

Комплексный анализ химического состояния олова, показал, что олово входит в состав данного нанокompозита в окисленном состоянии с незначительным включением металлического β -олова. При этом с увеличением пористости спектральные характеристики приближаются к значениям, соответствующим высшему оксиду олова SnO_2 . Также можно отметить, что при увеличении пористости увеличивается интенсивность субвалентной 4d линии олова, что, по-видимому, связано с увеличением степени гибридизации атомов олова и кислорода.

Профилирование по глубине позволило установить характер перераспределения элементов в приповерхностной области образцов нанокompозита, а также показало, что с увеличением пористости увеличивается максимальная глубина проникновения оксидов олова.

Список литературы

1. Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н., Поворознюк С.Н. и др. // ФТП. - 2011. - 45. - С. 702.
2. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. - Minnesota: PEI, 1986. - 100 p.
3. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. - М.: Мир, 1987. - 600 с.
4. Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Турищев С. Ю., и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2008. - 10. - С. 98.
5. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.
6. <http://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>.
7. Песин Л.А., Байтингер Е.М., Ковалев И.Н. и др. // Журнал структурной химии. 1999. - 40. - С. 493.
8. Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E. Handbook of Auger electron spectroscopy. - Minnesota: PEI, 1986. - 100 p.
9. Hoflund G., Asbury D. // Thin Sol. Films. - 1985. - 129. - P. 139.

MODIFICATION OF COMPOSITE por -Si/SnO_x POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION

P.M. Korusenko, V.V. Bolotov, E.V. Knyazev, V.S. Kovivchak,
A.A. Korepanov, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk

Omsk branch of Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch, RAS, 29, 5 Kordnaja street, Omsk, 644018, Russia, tel. (3812) 56-01-74, fax: (3812) 56-01-74, e-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

The results of XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), AES (Auger electron spectroscopy) and SEM (Scanning electron microscopy) investigation of tin oxide nanolayers on the samples of the composite por-Si/SnO_x with different porosity of the matrix, formed under the influence of a powerful ion beam of nanosecond duration was presented. It is shown that fast melting and crystallization of the surface leads to the formation of globular structures with a typical size of 200 nm. Established that the tin is included in structure of the nanocomposite in the oxidized state with little inclusion of metallic β -tin. With increasing porosity, phase composition of nanolayers of tin is close to the state corresponding to the higher tin oxide SnO_2 . Also shows that with increasing porosity, the intensity of subvalent 4d lines of tin, which is apparently associated with an increased degree of hybridization of the tin atoms and oxygen atoms. According to the results stratified etching was to evaluate the changes of the elemental structure of the composite and the depth of penetration of tin.