

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МАССИВОВ НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ MAWCE

© 2016 С. Ю. Турищев¹, В. А. Терехов¹, Д. Н. Нестеров¹, К. Г. Колтыгина¹,
Е. В. Паринаова¹, Д. А. Коюда¹, А. Schleusener², V. Sivakov², Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

²Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany

Поступила в редакцию 17.12.2015 г.

Аннотация. С использованием метода металл-ассистированного химического травления (англ. MAWCE) на подложках кристаллического кремния различной проводимости были получены массивы нитевидного Si. Морфология сформированных массивов и отдельных нитей была изучена методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения исследован фазовый состав поверхности и приповерхностных слоев, а также электронное строение сформированных массивов нитевидного кремния. Образец, которому свойственна более развитая поверхность массивов кремниевых нитей и меньшее удельное сопротивление подложки, окислен сильнее с образованием фаз промежуточных оксидов кремния при глубинах анализа от 10 нм до 120 нм. В то же время, другой образец, сформированный на подложке с высоким удельным сопротивлением, в существенно меньшей степени подвержен естественному окислению, и с увеличением глубины анализа содержит в основном фазу кристаллического кремния. Обнаружен эффект аномального провала интенсивности тонкой структуры края рентгеновского поглощения для нитей, сформированных на подложке с высоким удельным сопротивлением. Сделано предположение о природе и механизме наблюдаемого явления.

Ключевые слова: ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения, металл-ассистированное химическое травление, нитевидный кремний, электронное строение, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

Кремний является главным материалом микро- и наноэлектроники, и получение видимой фотoluminesценции на пористом кремнии, сформированном традиционным электрохимическим способом [1], по-прежнему вызывает активный научный и практический интерес [2—5]. Получаемые в настоящее время наноструктурированные кристаллические нити кремния имеют хорошие перспективы применения в различных областях, в том числе оптоэлектронике, фотонике и фотовольтаике [3—5]. В настоящее время вопросы стабильности свойств (в первую очередь светоизлучающих), проявляемых кремниевыми наноструктурами, являются одними из самых главных, так как они связаны с изменениями фазового состава

и структуры поверхностных слоев. Таким образом, требуется детальное изучение особенностей их локального атомного и электронного строения в зависимости от условий формирования. Поэтому неразрушающие методы рентгеновской спектроскопии, обладающие повышенной чувствительностью к локальному окружению атомов заданного сорта, информативны и чрезвычайно востребованы. Возможности таких методов, как ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия (USXES — Ultra-soft X-ray Emission Spectroscopy), спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) с использованием синхротронного излучения (СИ) при изучении электронного строения различных кремниевых

наноструктур были продемонстрированы ранее [6, 7], в том числе на примере пористого кремния [8], нанопорошков и нанокристаллов кремния [9, 10]. Известны и работы, в которых с использованием синхротронного метода XANES изучался нитевидный кремний, полученный, например, методом лазерной абляции [11].

Данная работа посвящена исследованиям электронно-энергетического спектра и фазового состава массивов нитевидного кремния, сформированных на двух типах подложек, при помощи методов ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES — Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) с использованием синхротронного излучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы нитевидного Si были получены в Институте фотонных технологий (Йена, Германия). Исследуемые массивы нитей получались методом металл-ассистированного химического травления MAWCE (Metal Assisted Wet Chemical Etching) [5] пластин монокристаллического кремния c-Si (100) диаметром 100 мм с высокой (10^{20} см⁻³; удельное сопротивление < 0.005 Ом/см) и низкой (10^{15} см⁻³; удельное сопротивление ~ 1—5 Ом/см) степенью легирования бором (B).

Перед осаждением наночастиц серебра Ag пластины подвергались предварительной обработке в этиловом спирте и растворе плавиковой кислоты для обезжиривания и удаления слоя естественного оксида. Кремниевые нити получались в два этапа [5]. На первом этапе осуществлялось осаждение наночастиц серебра на очищенную поверхность пластин кремния Si, а на втором этапе производилось травление в растворе, содержащем 5 молярный раствор плавиковой кислоты и 30 %-ную перекись водорода (H₂O₂). Плёнка, сформированная на подложке с высоким удельным сопротивлением, травилась в растворе 20 минут, а с низким удельным сопротивлением — 60 минут. Далее, образцы были несколько раз промыты в деионизованной воде и высушены при комнатной температуре. Затем, для удаления остаточных наночастиц серебра с поверхности нитей, образцы промыли в концентрированной (65 %) азотной кислоте в течение 15 минут.

Атомное строение и морфология сформированных массивов нитевидного кремния были изучены методами сканирующей электронной микроскопии

(Carl Zeiss ULTRA 55, FE-SEM), просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (FEI CM200FEG, CM 20), рентгеновской дифракции (XRD — X-ray Diffraction, ДРОН-4-07 с излучением Co K α).

Спектры USXES позволяют получить информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в валентной зоне исследуемого материала. Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы в одноэлектронном приближении [12]:

$$I_z(h\nu) \sim v^3 \sum_k |M_{ik}|^2 \delta(E_{zi} - E_k - h\nu), \quad (1)$$

где $M_{ik} = \int \varphi_{zi} \cdot H \varphi_k dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией φ_k и собственным значением E_k на вакансию остоного уровня атома сорта z с волновой функцией φ_{zi} . H — оператор возмущения, $h\nu$ — энергия испускаемого рентгеновского кванта.

Рассматривая локальную плотность состояний как $g_z(E) = (1/V) |\varphi_{zi} \varphi_k|^2 \delta(E_{zi} - E_k)$, следует ожидать высокой чувствительности матричного элемента $|\varphi_{zi} \varphi_k|^2$ к пространственному поведению валентной волновой функции φ_k .

Спектр XANES дает информацию о распределении локальной парциальной плотности электронных состояний в зоне проводимости согласно [12, 13]. Отметим, что коэффициент поглощения $\mu_z(h\nu)$ может быть описан как:

$$\mu_z(h\nu) \sim v^3 \sum_i |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_{zi} - h\nu), \quad (2)$$

где $M_{fi} = \int \varphi_f \cdot H \varphi_{zi} dr$ — матричный элемент вероятности перехода электрона с остоного уровня атома сорта z с волновой функцией φ_{zi} и собственным значением E_{zi} в зону проводимости с волновой функцией φ_f и собственным значением E_f [12].

Исследования методом USXES L_{2,3}-спектров кремния были проведены на ультрамягком рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 в Воронежском государственном университете. Глубина анализа составляла 10, 35, 60 и 120 нм при соответствующем ускоряющем напряжении 1, 2, 3 и 6 кВ, подаваемом на рентгеновскую трубку. Рабочий вакуум в рентгеновской трубке и в объеме спектрометра составлял ~10⁻⁶ Торр.

Экспериментальные рентгеновские спектры вблизи L_{2,3}-края поглощения кремния были получены на канале Mark V Grasshopper синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета

Висконсин-Мэдисон, (штат Висконсин, г. Стоутон, США). Эффективность использования синхротронного излучения продиктована высокой интенсивностью рентгеновского пучка. Глубина анализа составляла ~ 5 нм [14] при энергии пучка в кольце — 800 МэВ и токе 160—260 мА. Для измерения спектров К-края поглощения кремния использовался канал DCM того же синхротронного центра. Энергетическое разрешение здесь составляло ~ 0.9 эВ. Согласно работе [14] глубина анализа в случае XANES К-спектров кремния ~ 65 нм. XANES-спектры регистрировались в режиме полного выхода электронов (TEY — Total Electron Yield) путем измерения компенсационного тока (тока утечки).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты электронно-микроскопических и дифрактометрических исследований

Обозначим изученные массивы нитевидного кремния как LD-SiNW (Low Doped — Silicon Nanowires) и HD-SiNW (High Doped — Silicon Nanowires) в соответствии с использованными подложками. Рис. 1 иллюстрирует типичную морфологию, свойственную сформированным массивам, а микродифракция (рис. 1, вставки) свидетельствует о наличии в нитях достаточно крупных кристаллитов различной ориентации.

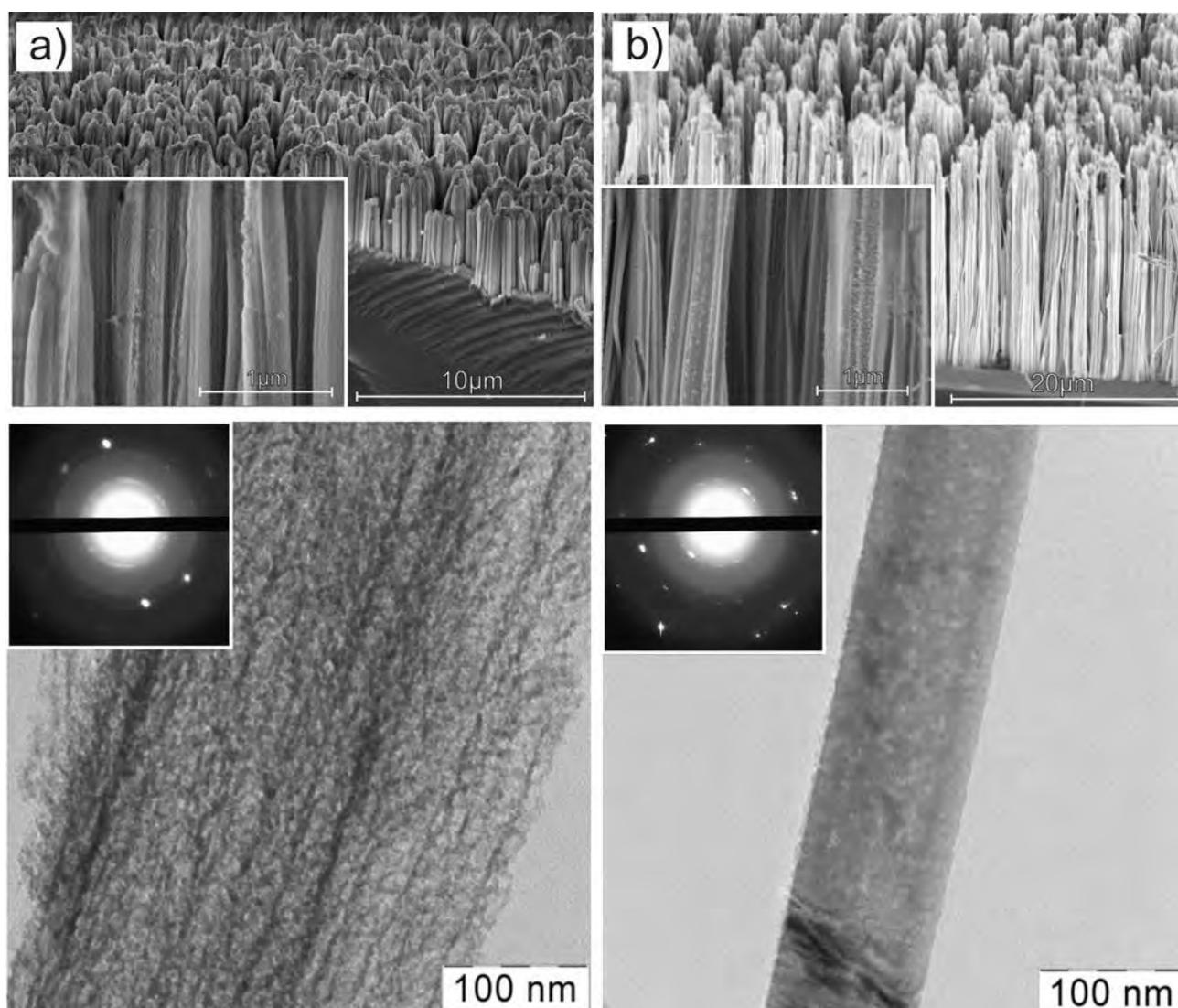


Рис. 1. Электронная микроскопия исследуемых образцов: HD-SiNW (a); LD-SiNW (b)

В случае использования подложки с высоким удельным сопротивлением протяженность нитей составила около 5 мкм при времени травления 60

мин. В случае же подложки с низким удельным сопротивлением протяженность нитей составила 20 мкм при времени травления 20 мин. Отчетливо

видно, что HD-SiNWs имеют очень развитую пористую структуру по сравнению с LD-SiNW, а нанокристаллы кремния расположены на боковых стенках. Более детальный анализ электронно-микроскопических данных представлен в [15]. Дифрактометрические данные, приведенные на рис. 2, показывают кроме отражений (200) и (400) от ис-

пользуемых подложек ($d \approx 2.72 \text{ \AA}$ и 1.36 \AA) присутствие рефлексов (111), (220) и (311) для образца LD-SiNW. Наблюдение этих максимумов подтверждают данные микродифракции (рис. 1), указывающие на присутствие в столбиках образца LD-SiNW разориентированных кристаллитов кремния.

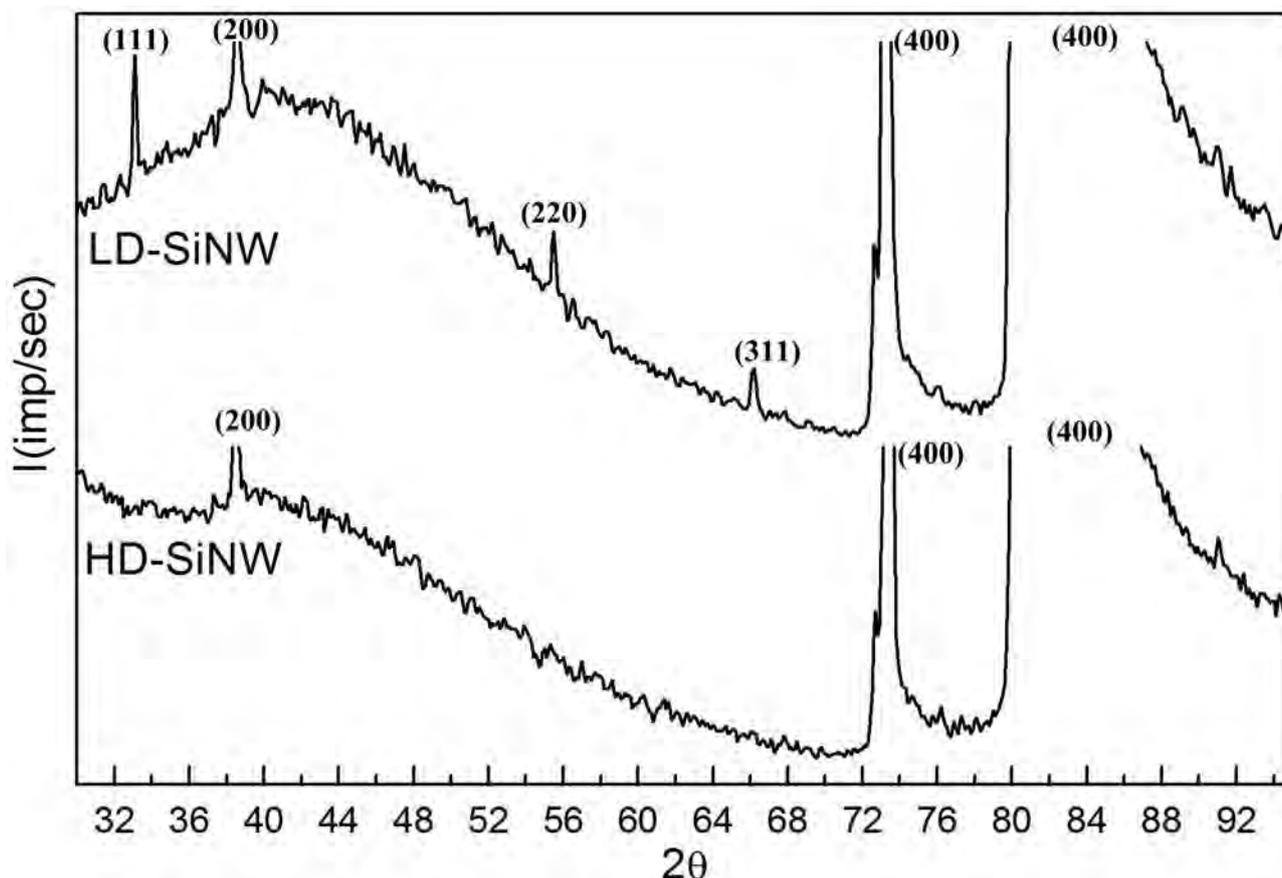


Рис. 2. Рентгеновская дифракция образцов HD-SiNW, LD-SiNW

Результаты USXES

На рис. 3 приведены экспериментальные (обозначены точками) и модельные (обозначены сплошной линией) USXES Si $L_{2,3}$ -спектры для исследуемых образцов LD-SiNW и HD-SiNW, зарегистрированные при максимальной (120 нм) и минимальной (10 нм) глубине информативного слоя, совместно со спектрами эталонных образцов c-Si, SiO₂. Более детально данные USXES рассмотрены в [16]. Сравнение экспериментальных спектров друг с другом и со спектрами эталонных образцов позволяет отметить заметную разницу в форме распределения тонкой структуры Si $L_{2,3}$ -спектров, что связано, в первую очередь, с различным содержанием оксидной фазы. Так, при минимальной глубине анализа 10 нм Si $L_{2,3}$ -спектр образца HD-SiNW

имеет два максимума при энергиях 89 эВ и 94.7 эВ и сателлит при энергии 77 эВ (рис. 3), что свидетельствует о преобладании оксида кремния. С увеличением глубины анализа до 120 нм вклад особенности при $E \sim 92 \text{ эВ}$ в USXES Si $L_{2,3}$ -спектр увеличивается. При 92 эВ находится главный максимум кристаллического кремния, следовательно, можно сделать вывод, что с ростом глубины анализа вклад фазы c-Si возрастает. Если для HD-SiNW особенность при 92 эВ, соответствующая фазе кристаллического кремния, едва проявляется при глубине анализа $\geq 35 \text{ нм}$, то в случае LD-SiNW она явно доминирует, начиная от глубины анализа в 35 нм и выше [16]. Таким образом, о неоднородности состава говорят плавные изменения в распределении спектральных особенностей с увеличением

глубины анализа, что подтверждается результатами компьютерного моделирования [17, 18], представленными в табл. 1 и сплошными кривыми модельных спектров на рис. 3 [16]. Отметим, что промежуточные оксиды кремния $\text{SiO}_{0.83}$ и $\text{SiO}_{1.3}$ были

выбраны в качестве эталонов согласно [19]. В целом совокупность этих эталонов позволяет судить о наличии субоксидов кремния в составе изученных образцов, поэтому в табл. 1 приведем суммарный вклад этих субоксидов как SiO_x .

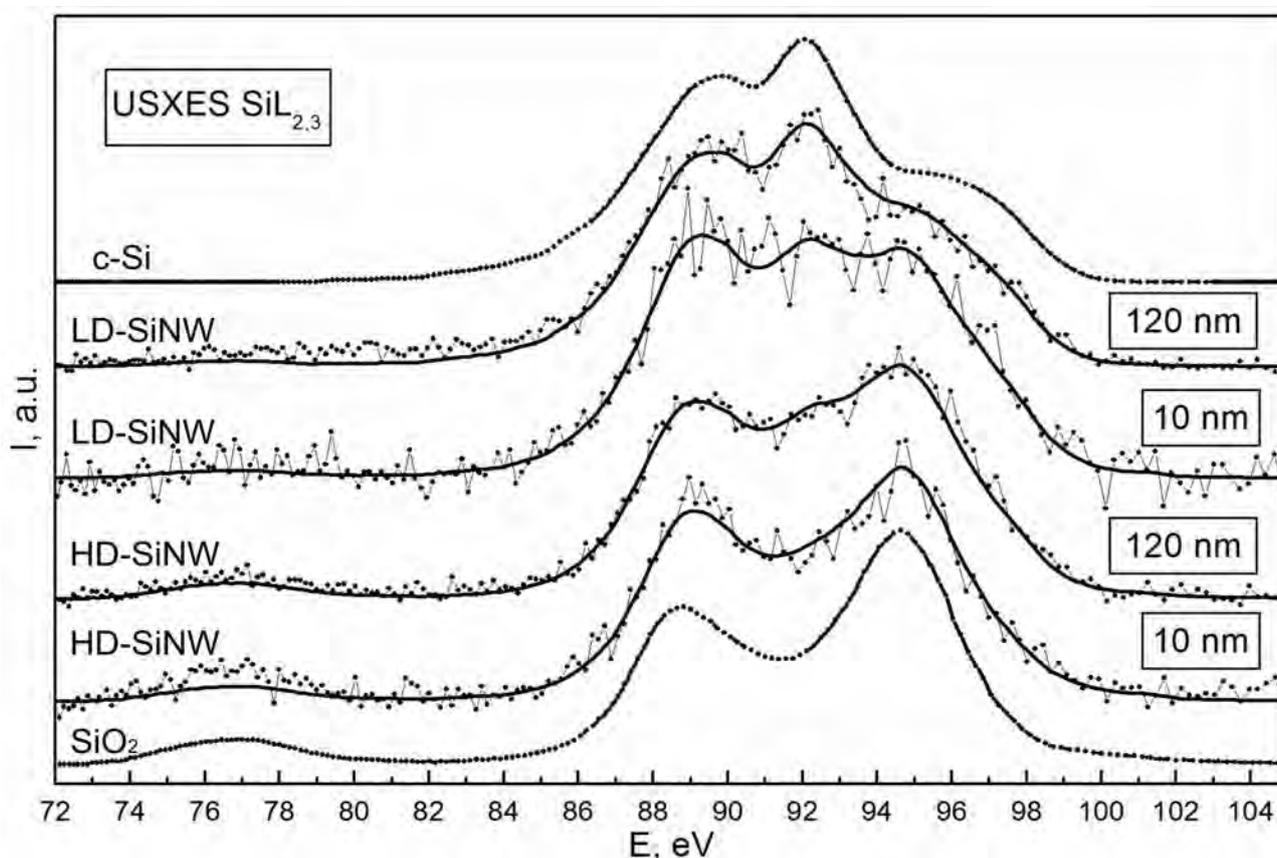


Рис. 3. Si $L_{2,3}$ USXES спектры образцов HD-SiNW, LD-SiNW, зарегистрированные при различных глубинах анализа, и эталонов кристаллического кремния c-Si и диоксида кремния SiO_2 . Точками обозначены экспериментальные спектры, сплошной линией — модельные

Таблица 1. Фазовый состав образцов LD-SiNW и HD-SiNW на различных глубинах информативного слоя

Образец	Глубина анализа, нм	c-Si, %	SiO_2 , %	SiO_x , %	Порр., %
HD-SiNW	10	0	35	65	8
	35	13	37	50	8
	60	19	34	47	6
	120	24	42	34	6
LD-SiNW	10	45	22	33	6
	35	67	13	20	10
	60	72	8	20	7
	120	74	11	15	10

Результаты анализа фазового состава, проведенного при различных глубинах информативного слоя [16], коррелируют с данными электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Для образца LD-SiNW (подложка с высоким удельным сопротивлением) основу нитей составляет кристаллический кремний. Нити этого образца покрыты тонким оксидным слоем толщиной менее 5 нм (рис. 1b). Глубина окисленного слоя существенно выше для образца HD-SiNW (подложка с низким удельным сопротивлением) в силу более развитой поверхности массивов нитей, однако картина микродифракции здесь также демонстрирует наличие рефлексов, но в меньшей степени.

Результаты XANES

На рис. 4 представлены XANES Si $L_{2,3}$ -спектры эталонных образцов кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si и термической пленки SiO₂ толщиной 10 нм, а также спектры экспериментальных образцов LD-SiNW и HD-SiNW. В эталонных образцах c-Si и a-Si можно выделить две области Si $L_{2,3}$ -спектров XANES: элементарного кремния (100—105 эВ) и оксида кремния SiO₂ (свыше 105 эВ), так как монокристаллический или аморфный кремний всегда покрыт естественным слоем оксида толщиной ~ 1—2 нм. Оба эти края образуются в результате электронных переходов с расщепленного основного уровня $2p_{1/2,3/2}$ элементарного кремния и SiO₂ на свободные состояния зоны проводимости Si и SiO₂. Отметим, что в отличие от USXES, спектры XANES элементарного кремния и оксида кремния энергетически сильно разделены.

Рассматривая XANES Si $L_{2,3}$ -спектры образцов HD-SiNW, LD-SiNW, сразу отметим заметное отличие в распределении основных спектральных особенностей их тонкой структуры для области энергий до 105 эВ (область элементарного кремния) как друг от друга, так и от эталонных спектров. Для образца HD-SiNW в этой области заметен небольшой наплыв, который указывает на присутствие элементарного кремния в исследованных слоях поверхности (~ 5 нм). Низкая относительная интенсивность этого края указывает на сравнительно небольшой вклад элементарного кремния в состав этих слоев (рис. 4), что согласуется с данными USXES (рис. 3). В то же время отсутствие тонкой структуры этого края поглощения говорит о заметном разупорядочении (аморфизации) в поверхностных (~ 5 нм) слоях образца HD-SiNW (рис. 4), а именно, поверхности нитей, составляющих этот

образец. В работах [8, 20] было показано, что нанослой аморфного кремния на поверхности столбов пористого кремния может появляться в результате переосаждения кремния из раствора при электрохимическом травлении, так что его появление на поверхности нитей при травлении нитей, возможно, имеет тот же механизм. Тонкая структура края поглощения образца LD-SiNW в области элементарного кремния имеет аномальный вид, ранее наблюдаемый в [10, 21].

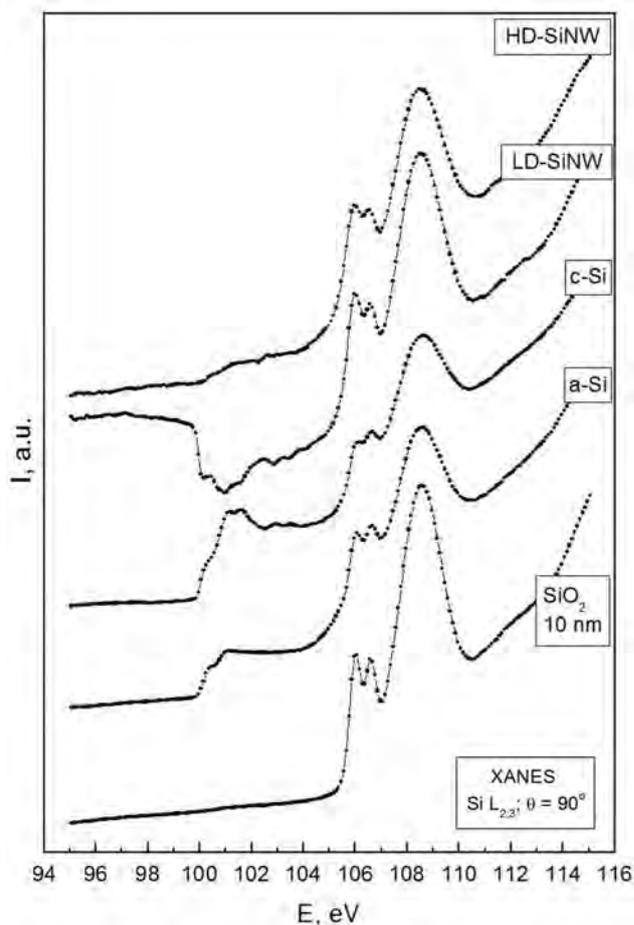


Рис. 4. Si $L_{2,3}$ XANES спектры образцов HD-SiNW, LD-SiNW и эталонов кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si и диоксида кремния SiO₂. Угол скольжения СИ $\theta = 90^\circ$

Особенности тонкой структуры XANES Si $L_{2,3}$ спектров как в HD-SiNW, так и в LD-SiNW в области энергий выше 105 эВ и их энергетические положения при сопоставлении с эталонными спектрами позволяют говорить о том, что в обоих наблюдаемых образцах мы имеем дело с оксидом SiO₂. При этом для обоих образцов и особенно для HD-SiNW оксидная часть спектра имеет несколько большую относительную интенсивность, чем для

эталоны, в качестве которого использовалась непротравленная пластина с-Si. Это свидетельствует о большем вкладе оксида кремния в состав поверхности протравленных образцов, что также согласуется с данными USXES. Возможно, что существенно более развитая поверхность образцов нитевидного кремния способствует более эффективному окислению, и, соответственно, большему вкладу оксидной составляющей в полученные спектры.

Вернемся к аномальному поведению в области края поглощения элементарного кремния ($h\nu \sim 100\text{--}105$ эВ). Провал или инверсия наблюдались при нормальной геометрии съемки образца LD-SiNW, а именно при угле скольжения синхротронного излучения $\theta = 90^\circ$ (рис. 4, 5). Ранее уже были продемонстрированы различные в своем проявлении эффекты аномального поведения тонкой структуры XANES $L_{2,3}$ спектров кремния. Эти аномалии наблюдались для различного рода кремниевых наноструктур при размерах морфологических неоднородностей, в общем сопоставимых с длиной волны синхротронного излучения ультрамягкого рентгеновского диапазона. Причины аномалии были различны: дифракция излучения на слоистой наноструктуре [22], предкраевая интерференция на тонком слое [23] и, возможно, интерференция упруго рассеянных волн на нанокристаллах Si [10, 24].

Для уточнения картины наблюдаемой аномалии нами были зарегистрированы Si $L_{2,3}$ -спектры в широком диапазоне углов скольжения $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ, 10^\circ$ для LD-SiNW (рис. 5). С уменьшением угла наблюдаемая аномалия усиливается, то есть эффект провала в области края поглощения проявляется иначе, чем нами было изучено ранее при взаимодействии синхротронного излучения с массивами нанокристаллов кремния. В самом деле, в работе [10] наблюдалась инверсия всей тонкой структуры края поглощения в области элементарного кремния в широком диапазоне углов скольжения, и лишь при малых углах скольжения аномалия исчезала. В нашем случае также при $h\nu \approx 99.9$ эВ ($\lambda = 12.4$ нм) в спектре наблюдается резкий провал (катастрофическое уменьшение) интенсивности и далее до $h\nu \approx 101.5$ эВ тонкая структура спектра претерпевает незначительные изменения. При этом обращает на себя внимание тот факт, что наблюдаемая тонкая структура в области $100.5\text{--}104.5$ эВ находится «в противофазе» к тонкой структуре XANES в с-Si. Регистрация спектров Si $L_{2,3}$ XANES образца LD-SiNW при малых углах скольжения приводит к усилению провала (рис. 5), а не к нормализации спектра как

это наблюдалось в [10]. То есть в нашем случае мы, безусловно, наблюдаем результат аномального взаимодействия синхротронного излучения со структурой поверхности и приповерхностных слоев образца LD-SiNW, но природа этого взаимодействия отличается от [10].

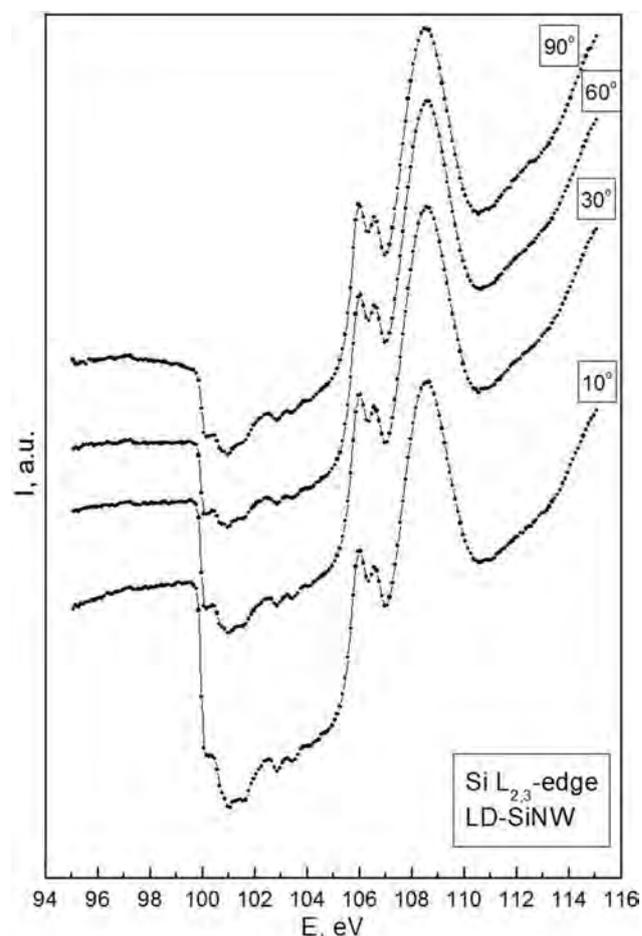


Рис. 5. Si $L_{2,3}$ XANES спектры образца LD-SiNW при разных углах скольжения синхротронного излучения $\theta = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ, 10^\circ$

В случае нормальной геометрии съемки поверхность образца ориентирована по отношению к СИ так, что угол скольжения составляет $\theta \sim 90^\circ$. При этом каждая отдельно взятая нить ориентирована своей боковой поверхностью по отношению к падающему пучку так, что для нее угол скольжения СИ $\theta' = 90^\circ - \theta$, то есть часть СИ падает на боковую поверхность отдельно взятой нити под очень малым углом. Таким образом, спектр XANES складывается из сигнала, регистрируемого при нормальном (меньшая часть излучения) и малом углах скольжения (большая часть) одновременно.

Другая ситуация наблюдается при малом угле скольжения по отношению к поверхности всего

образца ($\theta \sim 10^\circ$). В этом случае каждая отдельно взятая нить ориентирована боковой поверхностью по отношению к падающему пучку так, что большая часть СИ падает на боковую поверхность почти нормально.

Учитывая эти геометрические особенности падения излучения на поверхность массивов нитей в целом, и на поверхности отдельных нитей, а также тот факт, что тонкая структура спектра XANES образца LD-SiNW противоположна таковой в эталонном c-Si (одной и той же энергии соответствуют минимумы одного спектра и максимумы другого) можно предположить следующее. В образце LD-SiNW значительная часть излучения поглощается при прохождении нитей и лишь часть излучения, прошедшего через нити, вызывает на их противоположной поверхности выброс фото- и Оже-электронов, что приводит к более заметному проявлению аномалии в спектре XANES. Это приводит к тому, что при уменьшении угла скольжения растет доля излучения, проходящего через нити с поглощением. Такой механизм возможен только в случае тонких нитей ~ 100 нм LD-SiNW, т. к. их толщина в несколько раз меньше слоя полного ослабления рентгеновских фотонов с данной энергией (~ 690 нм), если учесть коэффициент поглощения рентгеновских лучей [24].

В случае с HD-SiNW, согласно рис. 1, толщина нитей возрастает в 4–5 раз и вероятность прохождения через них фотонов рассматриваемой энергии резко падает и основным механизмом формирования XANES становится выброс фото- и Оже-электронов с поверхности нитей так, как это происходит в объемном материале.

Приведенные рассуждения в какой-то мере подтверждают и данные XANES в более жесткой области, т. е. в области Si K — края. Для образцов HD-SiNW и LD-SiNW нами были зарегистрированы XANES K-спектры кремния, которые представлены на рис. 6 совместно со спектрами эталонных образцов. Первый пик K-края элементарного кремния (максимум А) в спектрах XANES соответствует энергии ~ 1842 эВ, тогда как главный максимум K-края поглощения SiO_2 (максимум В) значительно сдвинут в сторону больших энергий (~ 1848 эВ). Отметим, что наличие заметного пика поглощения при 1848 эВ на всех спектрах XANES кристаллического и аморфного кремния вызвано естественным окислением поверхности. Следующий максимум С при энергии ~ 1852 эВ характерен для кристаллического кремния c-Si [25]. Такое энергетическое распределение интенсивности в спектрах

XANES эталонных образцов систем на основе кремния позволяет однозначно определить вклад оксида кремния [14, 26] в состав анализируемого слоя поверхности, а также наличие беспорядка в структурной сетке исследуемого кремниевого объекта, учитывая тот факт, что спектральная особенность С (~ 1852 эВ), обусловленная многочастичным рассеянием на атомах кремния [25], свойственна лишь кристаллическому Si.

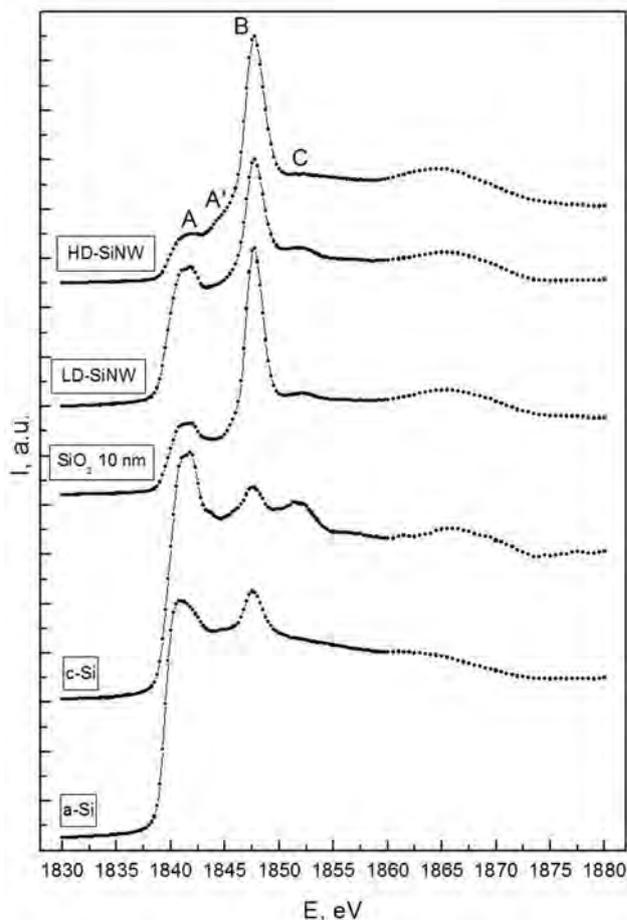


Рис. 6. Si K XANES спектры образцов HD-SiNW, LD-SiNW и эталонов a-Si, c-Si, SiO₂ 10 нм

Поскольку длина волны для фотонов СИ области Si K — края почти в 20 раз меньше чем в области Si L_{2,3} — края, то толщина слоя полного поглощения будет многократно превышать не только толщину нанонити в LD-SiNW, но и в HD-SiNW. Это приводит к тому, что форма XANES будет определяться выходом фото- и Оже-электронов (глубина информативного слоя для Si K XANES ~ 65 нм, согласно [14]). При этом представленные на рис. 6 результаты показывают, что в слое толщиной 65 нм содержание элементарного кремния (главный максимум ~ 1842 эВ) существенно выше в образце

LD-SiNW, причем судя по наличию максимума С ($h\nu \sim 1852$ эВ), в кристаллическом состоянии.

Сопоставление относительных интенсивностей максимума А (элементарный кремний) и В (SiO_2) спектров Si K — XANES от LD-SiNW и HD-SiNW с эталонным спектром SiO_2 (10 нм) говорит о том, что толщина оксидного слоя в LD-SiNW меньше 10 нм, а в HD-SiNW — больше 10 нм. Наконец, отметим наличие дополнительной особенности А' в тонкой структуре XANES Si K спектра для образца HD-SiNW при ~ 1845 эВ. Согласно [27, 28], этот пик указывает на заметное присутствие субоксидов кремния, что находится в хорошем согласии с данными USXES (табл. 1) для морфологически более развитого HD-SiNW.

ВЫВОДЫ

С помощью методов рентгеновской спектроскопии, в том числе с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения, показаны особенности электронного строения и фазового состава массивов нитевидного кремния, сформированного с использованием подложек различных уровней легирования.

Анализ фазового состава, проведенный с использованием данных USXES, при изменении информативного слоя от 10 до 120 нм показал, что образец HD-SiNW, обладающий более развитой поверхностью, подвержен окислению в заметно большей степени с образованием фаз промежуточных оксидов кремния. Массив нитей образца LD-SiNW имеет оксидный слой на порядок меньшей толщины, чем HD-SiNW, и с увеличением глубины анализа содержит в основном фазу кристаллического кремния.

Результаты синхротронного метода XANES, полученные для глубин информативного слоя ~ 5 нм и ~ 65 нм, находятся в хорошем согласии с данными метода USXES и показывают существенные отличия в структуре и окислении поверхностных слоев изученных массивов нитевидного кремния. Обнаружен эффект провала интенсивности в $L_{2,3}$ краях поглощения кремния для массива морфологически более однородных нитей образца LD-SiNW, возможно связанного с поглощением излучения нанонитями.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606, 757, 3.1868.2014/К.

Авторы работы выражают благодарность администрации и сотрудникам Центра Синхротронного Излучения университета Висконсин–Медисон (США), который поддерживается NSF грантом № DMR-0737588, за помощь при выполнении исследования. Авторы выражают благодарность директору и администрации Гельмгольц-центра Берлин, а также координаторам российско-германского канала синхротрона BESSYII Гельмгольц-центра Берлин. Авторы благодарны за поддержку National Science Foundation of Germany (DFG, German-Russian Grant Nr SI1893/4—1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Canham L. T. // *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, № 10, pp. 1046—1048.
2. Jung K. H., Shin S., Kwong D. L. // *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, № 10, pp. 3046—3064.
3. Shaoyuan Li, Wenhui Ma, Yang Zhou, Xiuhua Chen, Yongyin Xiao, Mingyu Ma, Feng Wei, Xi Yang // *J. of Solid State Chemistry*, 2014, vol. 213, pp. 242—249.
4. Xiao Yu, Yuchen Wang, Hong Zhou, Yanxiang Liu, Yi Wang, Tie Li, Yuelin Wang // *Small*, 2013, vol. 9, № 4, pp. 525—530.
5. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G. and Christiansen S. H. // *Phys. Rev. B.*, 2010, vol. 82, p. 125446.
6. Kim P.-S. G., Tang Y.-H., Sham T.-K., Lee S. T. // *Can. J. Chem.*, 2007, vol. 85, pp. 695—701.
7. Lin L. W., Tang Y. H., Li X. X., Pei L. Z., Zhang Y., Guo C. // *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, p. 014314.
8. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Molodtsov S. L., Vyalykh D. V. // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vol. 156—158, pp. 445—451.
9. Терехов В. А., Тетельбаум Д. И., Турищев С. Ю., Спиринов Д. Е., Панков К. Н., Нестеров Д. Н., Михайлов А. Н., Белов А. И., Ершов А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 1, с. 48.
10. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichov D. E., Zubkov S. Yu. // *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, pp. 891—896.
11. Sun X.-H., Tang Y.-H., Zhang P., Naftel S. J., Sammynaiken R., Sham T. K., Peng H. Y., Zhang Y.-F., Wong N. B., Lee S. T. // *J. Appl. Phys.*, vol. 90, № 12, pp. 6379—6383.
12. Зимкина Т. М., Фомичев В. А. *Ультратонкая рентгеновская спектроскопия*. Ленинград, ЛГУ, 1971, 132 с.
13. Румш М. А., Лукирский А. П., Щемелев В. Н. // *Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая*, 1961, № 25 № 8, с. 1060.
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Applied Surface Science*, 1996, vol. 99, pp. 303—312.

15. Sivakov V. A., Bronstrup G., Pecz B., Berger A., Radnoczi G. Z., Krause M., and Christiansen S. H. // *J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 114, № 9, pp. 3798—3803.
16. Турищев С. Ю., Терехов В. А., Нестеров Д. Н., Колтыгина К. Г., Сиваков В. А., Домашевская Э. П. // *Письма в ЖТФ*, 2014, т. 41, № 7, с. 81.
17. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. // *J. Electron Spectr. and Rel. Phen.*, 2001, vol. 114—116, p. 895.
18. Терехов В. А., Паринава Е. В., Спиринов Д. Е., Хмель С. Я., Баранов Е. А., Замчий А. О., Сеньковский Б. В., Турищев С. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 4, с. 542.
19. Wiech G., Feldhutter H.-O., Simunek A. // *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, № 12, pp. 6981—6989.
20. Turishchev S. Yu., Lenshin A. S., Domashevskaya E. P., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Pankov K. N. and Khoviv D. A. // *Phys. Status Solidi C*, 2009, vol. 6, № 7, pp. 1651—1655.
21. Kashkarov V. M., Nazarikov I. V., Lenshin A. S., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Agapov B. L., Pankov K. N., Domashevskaya E. P. // *Phys. Status Solidi C*, 2009, vol. 6, № 7, pp. 1557—1560.
22. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chugrov I. A. and Mashin A. I. // *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 44, pp. 1182—1186.
23. Andreeva M. A., Domashevskaya E. P., Odintsova E. E., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu. // *J. of Synchrotron Radiation*, 2012, vol. 19, pp. 609—618.
24. Brown F. C., Rustgi O. P. // *Phys. Rev. Lett.*, 1972, vol. 28, № 8, pp. 497—500.
25. Bianconi A., Di Cicco A., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli C. R., Pianetta P., Woicik J. // *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36 (12), p. 6426.
26. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Parinova E. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A. K. // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, № 6, pp. 1377—1381.
27. Barranco A., Yubero F., Espinos J. P., Groening P., Gonzalez-Eliphe A.R. // *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, p. 113714.
28. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V. and Turishchev S. Yu. // *J. of Synchrotron Radiation*, 2014, vol. 21, pp. 209—214.

ELECTRONIC STRUCTURE OF SILICON NANOWIRES FORMED BY MAWCE METHOD

© 2016 S. Yu. Turishchev¹, V. A. Terekhov¹, D. N. Nesterov¹, K. G. Koltygina¹, D. E. Spirin¹,
E. V. Parinova¹, D. A. Koyuda¹, A. Schleusener², V. Sivakov², E. P. Domashevskaya¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

²Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany

Received 17.12.2015

Abstract. Essential differences in electronic structure and phase composition of silicon nanowires were demonstrated by X-ray spectroscopy technique. Silicon wires massives have been produced by metal assisted wet chemical etching of the crystalline silicon substrates. The formed massives and individual nanowires have been studied by scanning and transmission electron microscopy. Electronic structure and phase composition studies of the surface and near surface layers of the massives were performed by laboratory based Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy and synchrotron based X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy. It is shown that the sample that are morphologically more developed and formed on a substrate with low resistivity is considerably more strongly subjected to oxidation with noticeable formation of intermediate silicon oxides phases. The massive of nanowires formed on a substrate with high resistivity also naturally oxidized, but to a lesser extent and contained the phase of crystalline silicon with the increase of the probation depth. The anomalous effect of the synchrotron radiation interaction with the silicon wires structure formed at the low doped substrate is detected and explained.

Keywords: Ultrasoft X-ray emission spectroscopy, X-ray absorption near edge structure spectroscopy, metal assisted wet chemical etching, silicon nanowires, electronic structure, phase composition.

REFERENCES

1. Canham L. T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 57, no. 10, pp. 1046—1048. DOI: 10.1063/1.103561
2. Jung K. H., Shin S., Kwong D. L. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, no. 10, pp. 3046—3064. DOI:10.1149/1.2220955
3. Shaoyuan Li, Wenhui Ma, Yang Zhou, Xiuhua Chen, Yongyin Xiao, Mingyu Ma, Feng Wei, Xi Yang *J. of Solid State Chemistry*, 2014, vol. 213, pp. 242—249. DOI:10.1016/j.jssc.2014.02.037
4. Xiao Yu, Yuchen Wang, Hong Zhou, Yanxiang Liu, Yi Wang, Tie Li, Yuelin Wang *Small*, 2013, vol. 9, no. 4, pp. 525—530. DOI: 10.1002/sml.201201599
5. Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G. and Christiansen S. H. *Phys. Rev. B.*, 2010, vol. 82, p. 125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
6. Kim P.-S. G., Tang Y.-H., Sham T.-K., Lee S. T. *Can. J. Chem.*, 2007, vol. 85, pp. 695—701. DOI: 10.1139/v07—054
7. Lin L. W., Tang Y. H., Li X. X., Pei L. Z., Zhang Y., Guo C. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol. 101, p. 014314. DOI: 10.1063/1.2404092
8. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Molodtsov S. L., Vyalykh D. V. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vol. 156—158, pp. 445—451. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.11.037
9. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Turishchev S. Yu., Spirin D. E., Pankov K. N., Nesterov D. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V. *Condensed matter and interfaces*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 48—53. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_1_2013_009.pdf
10. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. *Surface and Interface Analysis*, 2010, vol. 42, pp. 891—896. DOI: 10.1002/sia.3338
11. Sun X.-H., Tang Y.-H., Zhang P., Naftel S. J., Sammynaiken R., Sham T. K., Peng H. Y., Zhang Y.-F., Wong N. B., Lee S. T. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 90, no. 12, pp. 6379—6383. DOI: 10.1063/1.1417997
12. Zimkina T. M., Fomichev V. A., *Ultrasoft X-Ray Spectroscopy*, Leningrad, LGU Publ., 1971, 132 p.
13. Rumsh M. A., Lukirskii A. P., and Shchemelev V. N. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, 1961, vol. 25, p. 1060.
14. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. *Applied Surface Science*, 1996, vol. 99, pp. 303—312. DOI:10.1016/0169—4332(96)00454—0
15. Sivakov V. A., Bronstrup G., Pecz B., Berger A., Radnoczi G. Z., Krause M., and Christiansen S. H. *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, no. 9, pp. 3798—3803. DOI: 10.1021/jp909946x
16. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Nesterov D. N., Koltygina K. G., Sivakov V. A., Domashevskaya E. P. *Technical Physics Letters*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 81—88. DOI: 10.1134/S106378501504015X
17. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu., Schukarev A. V., Domashevskaya E. P. *J. Electron Spectr. and Rel. Phen.*, 2001, vol. 114—116, pp. 895—900. DOI:10.1016/S0368—2048(00)00393—5
18. Terekhov V. A., Parinova E. V., Spirin D. E., Khmel S. Ya., Baranov E. A., Zamchii A. O., Senkovskii B. V., Turishchev S. Yu. *Condensed matter and interfaces*, 2015, vol. 17, no. 4, pp. 542—551. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_4_2015_015.pdf
19. Wiech G., Feldhutter H.-O., Simunek A. *Phys. Rev. B.*, 1993, vol. 47, no. 12, pp. 6981—6989. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.6981
20. Turishchev S. Yu., Lenshin A. S., Domashevskaya E. P., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Pankov K. N. and Khoviv D. A. *Phys. Status Solidi C*, 2009, vol. 6, no. 7, pp. 1651—1655. DOI: 10.1002/pssc.200881015
21. Kashkarov V. M., Nazarikov I. V., Lenshin A. S., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Agapov B. L., Pankov K. N., Domashevskaya E. P. *Phys. Status Solidi C*, 2009, vol. 6, no. 7, pp. 1557—1560. DOI: 10.1002/pssc.200881019
22. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Koyuda D. A., Pankov K. N., Domashevskaya E. P., Ershov A. V., Chugrov I. A. and Mashin A. I. *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 44, pp. 1182—1186. DOI: 10.1002/sia.4868
23. Andreeva M. A., Domashevskaya E. P., Odintsova E. E., Terekhov V. A., Turishchev S. Yu. *J. of Synchrotron Radiation*, 2012, vol. 19, pp. 609—618. DOI: 10.1107/S0909049512022844
24. Brown F. C., Rustgi O. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, vol. 28, no. 8, pp. 497—500. DOI: 10.1103/PhysRevLett.28.497
25. Bianconi A., Di Cicco A., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli C. R., Pianetta P., Woicik J. *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 36, no. 12, p. 6426. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.6426
26. Turishchev S. Yu., Terekhov V. A., Parinova E. V., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A. K. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 1377—1381. DOI:10.1016/j.mssp.2013.04.020
27. Barranco A., Yubero F., Espinos J. P., Groening P., Gonzalez-Eliphe A.R. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 97, p. 113714. DOI:10.1063/1.2222043
28. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V. and Turishchev S. Yu. *J. of Synchrotron Radiation*, 2014, vol. 21, pp. 209—214. DOI: 10.1107/S1600577513030026

Турищев Сергей Юрьевич — д. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Sivakov Vladimir — руководитель группы, Ph. D., Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany, тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Терехов Владимир Андреевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Нестеров Дмитрий Николаевич — м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: nesterov@phys.vsu.ru

Колтыгина Кристина Геннадьевна — студентка, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Паринова Елена Владимировна — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Койуда Дмитрий Анатольевич — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Schleusener Alexander — аспирант, Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany, +7(473) 2208363, tsu@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Sivakov Vladimir — Deputy Head, Ph. D., Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany, ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Terekhov Vladimir A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Nesterov Dmitrii N. — postgraduate student, Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: nesterov@phys.vsu.ru

Koltygina Kristina G. — student, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Parinova Elena V. — postgraduate student, Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Koyuda Dmitry A. — postgraduate student, Researcher, Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Schleusener Alexander — Post-Graduate, Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany, ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru