

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОСЛОЕВ КРЕМНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2013 А. В. Анисимов^{*1}, С. Ю. Турищев¹, А. В. Нежданов², А. И. Машин², В. А. Терехов¹

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1 394006 Воронеж, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корп.3, 603950 Нижний Новгород, Россия,

*e-mail: xvoronegx@gmail.com

Поступила в редакцию: 20.09.2013 г.

Аннотация. Методами спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES) были исследованы особенности локальной плотности электронных состояний в кремниевых нанослоях, сформированных на подложке высокоориентированного пиролитического графита (HOPG). Установлено формирование фаз низкокоординированного кремния (силицина) и карбида кремния, а также выявлено существенное разупорядочение атомов кремния в этих слоях и обнаружены свидетельства формирования частью атомов кремния упорядоченной структуры на графитовой подложке.

Ключевые слова: нанослои кремния, низкокоординированный кремний, USXES, XANES.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из приоритетных задач современной физики твердого тела является поиск способов получения и исследование свойств новых наноструктурированных форм кремния, обладающих уникальными свойствами, принципиально отличными от объемного материала.

Являясь ближайшим аналогом углерода по физико-химическим свойствам, а также имея аналогичную конфигурацию внешних электронных уровней, кремний значительно уступает данному элементу в возможности формирования устойчивых аллотропных форм. При этом ранее полагалось, что электроны атомов кремния могут находиться лишь в sp^3 гибридном состоянии. Однако в недавнее время были получены свидетельства существования новых наноструктурированных форм кремния, электроны валентных атомных орбиталей которых имеют sp и sp^2 гибридизацию [1]. Кроме того, открытие новых аллотропных модификаций углерода, таких как графен, представляющий собой соединенный в двумерную гексагональную решетку слой атомов углерода толщиной в один атом, вызвало значительный интерес к поиску возможностей формирования ана-

логичных структур кремнием. Одним из возможных способов получения кремниевых наноматериалов, аналогичных углеродным, является использование углеродных структур в качестве матриц-подложек для кремниевых нанослоев [2, 3].

Целью данной работы являлось исследование возможности формирования тонких пленок кремния с гексагональной координацией атомов на подложке высокоориентированного пиролитического графита. Необходимость использования неразрушающих методов, чувствительных к локальному окружению атомов заданного сорта в поверхностных слоях, обусловила выбор методик исследования: спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), а также ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (USXES).

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) является достаточно информативным методом изучения электронной подсистемы и локальной структуры твердых тел. Анализ структуры спектров XANES позволяет изучить симметрию распределения соседних

атомов, и, таким образом, дает возможность получения полной геометрической структуры исследуемого вещества [4].

Спектр XANES отражает распределение локальной парциальной плотности незанятых состояний в зоне проводимости с точностью до матричного элемента перехода электрона с основного уровня на свободные состояния в зоне проводимости [5]:

$$\mu(E) \sim v^3 \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - hv),$$

где $M_{fi} = \int \varphi_f^* H' \varphi_i d\Gamma$ — матричный элемент вероятности перехода с основного уровня с волновой функцией φ_i и собственным значением E_i на состояния в зоне проводимости с волновой функцией φ_f , H' — оператор возмущения электромагнитного поля, hv — энергия поглощаемого кванта синхротронного излучения.

Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры, в свою очередь, позволяют определить локальную парциальную плотность занятых состояний в валентной зоне исследуемого материала. Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы определяется вероятностью излучательного перехода и плотностью занятых электронных состояний в валентной зоне и записывается в виде:

$$I(E) \sim v^3 \sum_j |M_{ij}|^2 \delta(E_i - E_j - hv),$$

где $M_{ij} = \int \varphi_i^* H' \varphi_j d\Gamma$ — матричный элемент вероятности перехода электрона из валентной зоны с волновой функцией φ_j и собственным значением E_j на вакансию внутреннего уровня с волновой функцией φ_i .

В ходе исследований были изучены два образца нанослоев кремния на графите. Толщина пленок кремния составила 3 нм и 5 нм соответственно.

Исследуемые образцы были получены сотрудниками Нижегородского государственного университета методом электронно-лучевого испарения. Образец Si/HOPG ($d_{Si} = 5$ нм) был изготовлен в технологической камере двухкамерного сверхвысоковакуумного комплекса «Multiprobe RM («Research MBE»)» производства компании «Omicron Nanotechnology GmbH» (Германия). Базовое давление остаточных газов в технологической камере составляло $\sim 10^{-9}$ Торр. Кремний осаждался из электронно-лучевого испарителя «Omicron EFM-3» в автотигельном режиме из стержня, вырезанного из слитка кремния марки КЭФ-0.1. Подложки ВОПГ (0001) марки ZYA GRAS/1.2 компании NT-MDT (Зеленоград, Россия)

перед загрузкой в шлюзовую камеру очищались путем отслойки верхнего слоя графита при помощи липкой ленты. Перед осаждением кремния подложка отжигалась в СВВ при 300 °С в течение 10 мин. Температура подложки в процессе осаждения кремния была в районе комнатной. Для предотвращения окисления кремниевого конденсата в окружающей атмосфере, при извлечении образца из шлюзовой камеры комплекса СВВ Omicron Multiprobe RM последняя заполнялась высокочистым азотом, и поверхность образца заливалась в атмосфере азота вакуумным маслом для диффузионных насосов VM-1. Слой масла предохранял конденсат кремния на поверхности ВОПГ от окисления.

Образец Si/HOPG ($d_{Si} = 3$ нм) был по аналогичной методике получен в модернизированной серийной вакуумной установке ВУ-1А с системой фотометрического контроля S150—1024/124 СП «Солар ТИИ». Перед осаждением кремния подложка отжигалась в СВВ при 320° в течение 30 мин. Температура подложки в процессе осаждения также была в районе комнатной. Давление остаточных газов в камере составляло $\sim 10^{-8}$ Торр [3].

XANES спектры $L_{2,3}$ - и K - краев поглощения кремния в исследуемых образцах были получены на синхротроне SRC университета Висконсин-Мэдисон (Стоутон, США). Спектры регистрировались методом измерения тока на образце, компенсирующего выходящий из образца поток фотоэлектронов.

Для регистрации Si $L_{2,3}$ -спектров использовалась экспериментальная камера ХАВ канала MARK V, оборудованного монохроматором типа Grasshoper (1200 штрихов/мм). Диапазон энергий канала составляет 32—900 эВ, аппаратное уширение — 0.05 эВ, вакуум в камере — 10^{-10} Торр. Глубина анализа при угле скольжения луча 90° составила ~ 5 нм [6].

Для регистрации спектров K -края рентгеновского поглощения использовалась экспериментальная камера канала DCM, оборудованного двухкристалльным монохроматором на InSb (111) и кварце (1010). Диапазон энергий канала — 1500—4000 эВ. Ширина выходной щели составляла 100 мкм, аппаратное уширение 0.9 эВ. Вакуум в камере составлял 10^{-8} Торр. Глубина анализа при угле скольжения 90° составила ~ 65 нм [6].

USXES $L_{2,3}$ -спектры были получены на лабораторном рентгеновском спектрометре-монохроматоре PCM-500, оборудованном сферической дифракционной решеткой (600 штрихов/мм). Величина аппаратного уширения составляла порядка

0.3 эВ. При получении спектров в рабочем объеме прибора поддерживался вакуум порядка $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Глубина анализа задавалась при помощи ускоряющего напряжения рентгеновской трубки и составляла порядка 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ультрамягкие рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры исследуемых образцов, а также эталонные спектры кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si), диоксида кремния (SiO_2) и аморфного карбида кремния (a-SiC).

Анализ экспериментальных результатов и сопоставление с эталонными спектрами позволяет выявить ряд характерных особенностей в распределении плотности занятых электронных состояний валентной зоны исследуемых образцов. Очевидно, значительное окисление слоев кремния на графите, что в особенности проявляется в образце с более тонким слоем кремния (порядка 3 нм), так как четко выраженные основные максимумы в спектре валентной зоны (~ 89 и ~ 95 эВ) в данном случае соответствуют образованию связей кремния с кислородом. Кроме того, по сравнению со спектром эталона SiO_2 в спектре данного образца несколько повышена интенсивность в области 80—86 эВ, что может быть обусловлено образованием связей с углеродом и формированием SiC. В спектре образца с более толстым слоем кремния (5 нм) наблюдается достаточно высокая интенсивность в области ~ 92 эВ, что обусловлено наличием элементарного кремния, максимум интенсивности которого находится в этой области (рис. 1). Также наблюдается присутствие некоторого низкоэнергетического наплыва (82—86 эВ), более выраженно в образце со слоем кремния 3 нм и характерно для эталонного спектра карбида кремния.

При помощи специального программного обеспечения, позволяющего осуществить моделирование экспериментальных спектров исходя из ряда

спектров эталонов [7], был произведен анализ возможного фазового состава исследованных слоев. Результаты моделирования экспериментальных спектров, отражающие качественное и полуколичественное присутствие различных фаз в исследуемых образцах, приведены в виде тонкой линии на рис. 1 и в табл. 1.

Согласно табл. 1, в образце толщиной 5 нм кроме оксида и карбида кремния отмечается на-

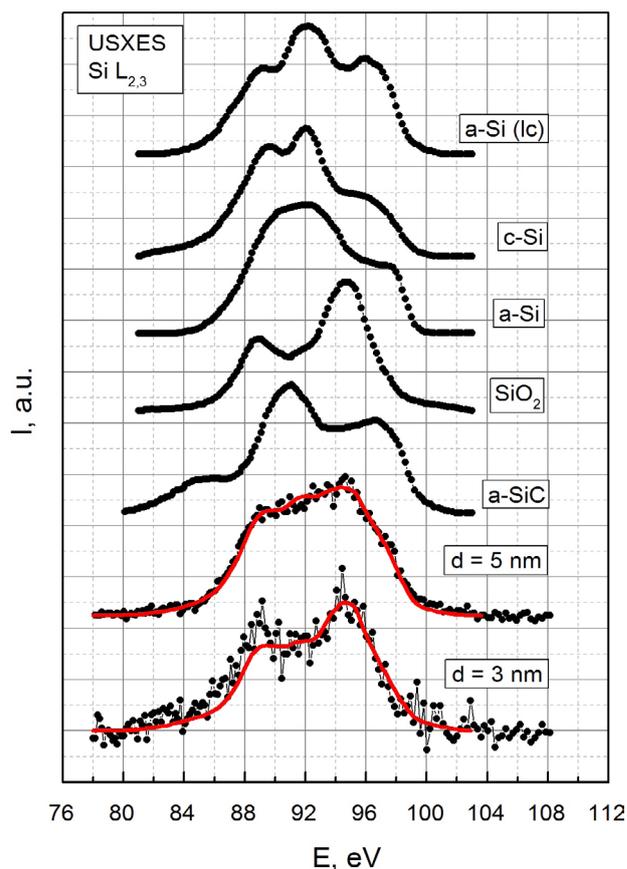


Рис. 1. USXES $L_{2,3}$ -спектры исследуемых образцов в сравнении с эталонами кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si), оксида кремния (SiO_2) и аморфного карбида кремния (a-SiC). Точки — экспериментальный спектр, сплошная линия — модельный спектр

Таблица 1. Фазовый состав пленок по результатам моделирования экспериментальных спектров Si/HOPG

Образец	c-Si, %	a-Si (lc), %	a-Si: H, %	SiO_2 , %	$\text{SiO}_{1,3}$, %	a-SiC, %	Погрешность %
$d(\text{Si}) = 5\text{ нм}$	6	20	13	43	2	16	5
$d(\text{Si}) = 3\text{ нм}$	0	8	2	67	0	23	15

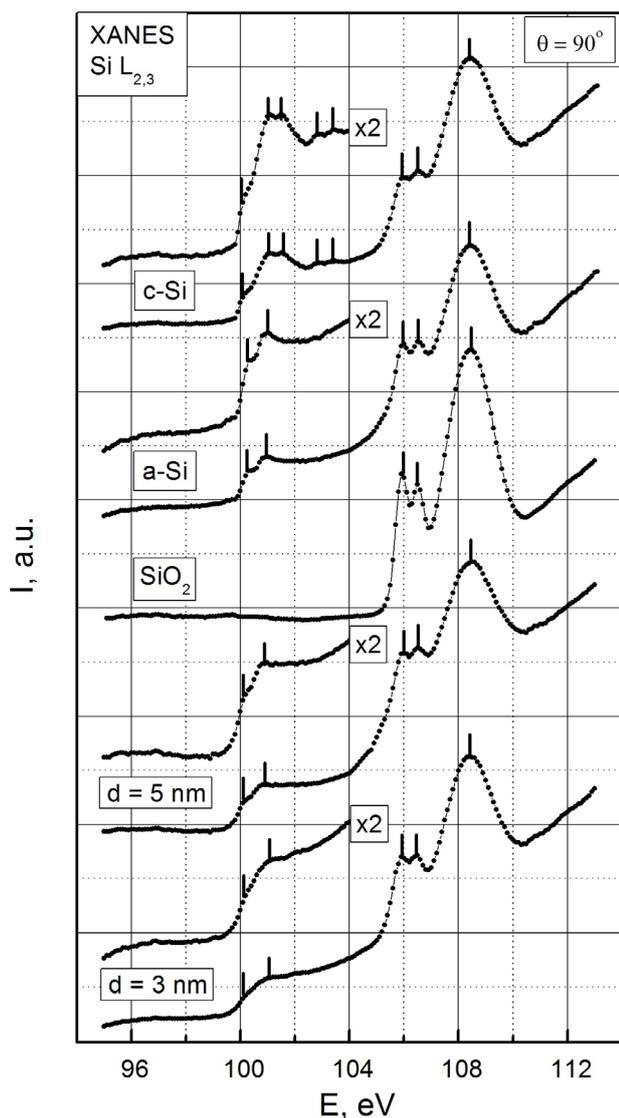


Рис. 2. XANES $L_{2,3}$ -спектры исследуемых образцов в сравнении с эталонами кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si) и оксида кремния (SiO_2). θ — угол скольжения луча синхротронного излучения, d — толщина слоя кремния в образце

личие атомов кремния с различной координацией, как с обычной тетраэдрической, но при этом неупорядоченной (a-Si: H), так и с меньшим координационным числом, что ранее наблюдалось в силицине (a-Si (lc)) [1]. Эталонный Si $L_{2,3}$ -спектр данной фазы был взят из [8] и приведен на рис. 1. При этом о достоверности фазового анализа можно судить по хорошему совпадению экспериментального спектра (точки) и сплошной линии по результатам моделирования.

В случае более тонкого слоя из-за слабой интенсивности спектра и сильного окисления образца достаточно однозначно судить о координации

частиц элементарного кремния трудно, и моделированный спектр сильно расходится с экспериментальным.

На рис. 2 представлены спектры Si $L_{2,3}$ -края рентгеновского поглощения изучаемых образцов в сравнении с эталонами кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si) и оксида кремния (SiO_2), полученные при угле скольжения синхротронного излучения 90° . Для исследуемых образцов характерна довольно гладкая структура в области края поглощения элементарного кремния, как наблюдается в аморфном кремнии, причем структура вблизи края ($h\nu \sim 100; 101$ эВ) проявляется даже слабее, чем в a-Si: H.

Для обоих образцов в спектрах в значительной степени представлены пики, свойственные SiO_2 (105.9 эВ, 106.5 эВ и 108.4 эВ), что также говорит о существенном окислении образцов. Таким образом, значительное окисление поверхностных слоев кремния позволяет обнаружить с помощью ультрамягкой рентгеновской спектроскопии только находящийся под ним разупорядоченный слой кремния.

На рис. 3 показаны спектры XANES в области K-края поглощения исследуемых образцов Si/ВОПГ, полученные при различных значениях угла скольжения синхротронного излучения, а также спектры эталонов кристаллического кремния, аморфного кремния и оксида кремния. Глубина анализа в этом случае существенно больше и достигает 60 нм.

Для всех спектров в значительной степени выражен пик, характерный для эталона SiO_2 (1847.6 эВ) и обусловленный значительным окислением кремниевых структур на воздухе. Для обоих образцов в спектрах поглощения отчетливо выражен низкоэнергетический пик при энергии излучения порядка 1841.5—1842 эВ, характерный для элементарного кремния, т. е. c-Si и a-Si. Причем в случае 5 нм слоя этот максимум выражен более отчетливо (рис. 3), что свидетельствует о достаточно упорядоченной структуре кремния. Кроме того, в XANES K-спектрах 5 нм слоя хорошо наблюдается дополнительная структура при энергии 1845.5 эВ, которая в пленке толщиной 3 нм выражена только в виде плеча (рис. 3). Подобная структура может быть обусловлена промежуточной степенью окисления на границе Si- SiO_2 .

Примечательно, что как для первого, так и для второго образца при $\theta = 90^\circ$ можно обнаружить появление дополнительной спектральной особенности. Для образца с толщиной пленки кремния

порядка 5 нм данный пик находится при энергии 1851.7 эВ. Эта спектральная особенность характерна для эталонного спектра монокристаллического кремния и отсутствует в XANES спектре *K*-края аморфного кремния, поэтому данный результат предположительно можно связать с наличием упорядоченной структуры в расположении атомов кремния в пленке толщиной 5 нм. В пленке толщиной 3 нм при $\theta = 90^\circ$ также наблюдается хорошо выраженный дополнительный пик, но при энергии 1853.8 эВ. Подобное смещение можно предположительно связать с некоторой перестройкой ближнего порядка в расположении атомов кремния.

ВЫВОДЫ

Таким образом, по данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии в образце с толщиной пленки кремния порядка 5 нм, несмотря на заметное окисление его поверхности, обнаружено формирование фазы разупорядоченного кремния, в котором часть атомов имеет обычную тетраэдрическую координацию, а часть — координацию, характерную для силицида, т. е. кремния с координационным числом менее 4 [1]. В спектрах обоих образцов были выявлены заметные свидетельства образования связей кремния с углеродом, что свидетельствует о химическом взаимодействии растущей пленки кремния с графитом и служит причиной уменьшения у части атомов кремния координационного числа. При этом согласно данным спектроскопии XANES, в области *K*-края поглощения имеются свидетельства возможного формирования частью атомов кремния упорядоченной структуры на подложке высокоориентированного пиролитического графита. Так как в случае *K*-края была максимальная глубина анализа, превышающая толщины осажденных слоев кремния, то вклад атомных слоев кремния, находящихся на границе с графитом был существенно больше, чем в случае ультрамягких $L_{2,3}$ -спектров.

Работа частично выполнена на *The Synchrotron Radiation Center, University Of Wisconsin-Madison*, который поддерживается NSF грант No. DMR-0537588.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлов А. Ф., Машин А. И., Хохлов Д. А. // Письма в ЖЭТФ. 1998 г. Т. 67. Вып. 9. С. 646—649.

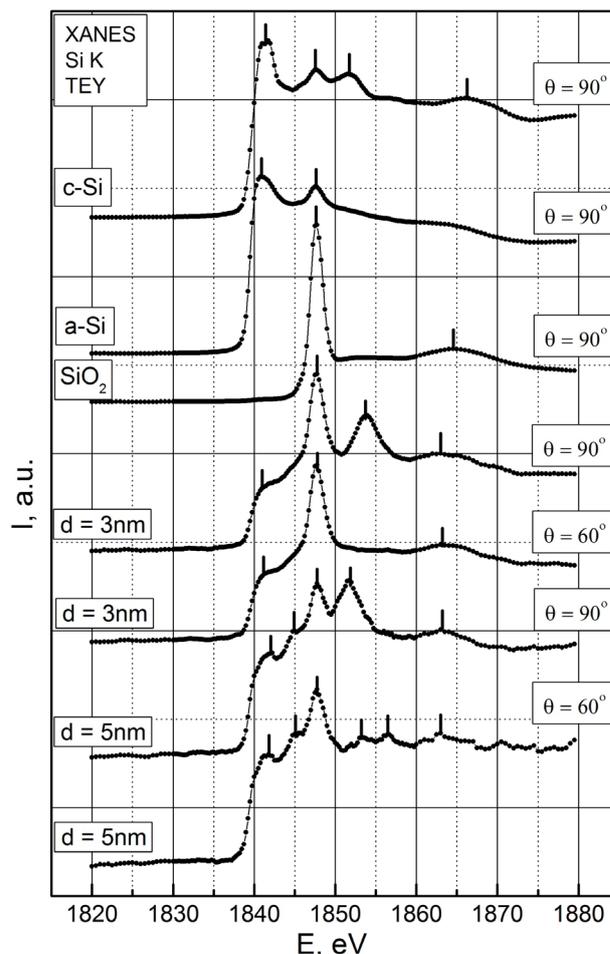


Рис. 3. XANES *K*-спектры исследуемых образцов, в сравнении с эталонами кристаллического кремния (*c*-Si), аморфного кремния (*a*-Si) и оксида кремния (SiO_2)

2. Zeng B., Xiong G., Chen S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 3. 033112.

3. Филатов Д. О., Антонов Д. А., Зубков С. Ю., и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 1. С. 18—22.

4. Солдатов А. В. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 101—104.

5. Зимкина Т. М., Фомичёв В. А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия // Изд-во ЛГУ, 1971. 132 с.

6. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W. et al. // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 99. P. 303—302.

7. Terekhov V. A., Kashkarov V. M., Manukovskii E. Yu. et al. // J. Electron Spectr. and Rel. Phen. 2001. V. 114—116. P. 895—900.

8. Машин А. И., Домашевская Э. П. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 8. С. 995—1000.

Анисимов А. В. — аспирант, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: xvoronegx@gmail.com

Турицев С. Ю. — к. ф.-м. н., с. н. с. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Нежданов А. В. — к. ф.-м. н., кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет; тел.: (831) 4656475, e-mail: Nezhdanov@phys.unn.ru

Машин А. И. — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники, Нижегородский государственный университет; тел.: (831) 4656475, e-mail: mashin@phys.unn.ru

Терехов В. А. — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский Государственный Университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Anisimov A. V. — postgraduate student, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: xvoronegx@gmail.com

Turishchev S. Yu. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Nezhdanov A. V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Semiconductors and Optoelectronics Physics Department, University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4656475, e-mail: Nezhdanov@phys.unn.ru

Mashin A. I. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Semiconductors and Optoelectronics Physics Department, University of Nizhni Novgorod; tel.: (831) 4656475, e-mail: mashin@phys.unn.ru

Terekhov V. A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Solid State Physics and nanostructures, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru