

# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.315.592

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА В ОБРАЗЦАХ НАНОКОМПОЗИТА $\text{por-Si/SnO}_x$ , ПОДВЕРЖЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКОМУ ОКИСЛЕНИЮ, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2011 г. В. В. Болотов, С. Н. Несов, П. М. Корусенко, С. Н. Поворознюк  
Омский филиал Института физики полупроводников СО РАН

Приведены результаты исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной Оже-спектроскопии образцов наноконкомпозита  $\text{por-Si/SnO}_x$  с различными режимами термической обработки. Показано, что температурные обработки обуславливают увеличение глубины проникновения олова, а также повышение коэффициента стехиометрии  $x$  в соединении  $\text{SnO}_x$ . Отжиг при температуре 600 °С приводит к сильному проокислению пористой матрицы и, как следствие, к закупорке каналов для диффузии олова. Применение оптимальных режимов термообработок позволяет получать слои наноконкомпозитов  $\text{por-Si/SnO}_x$  с достаточной толщиной для их применения в газовых микросенсорах.

**Ключевые слова:** пористый кремний, наноструктуры, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, электронная Оже-спектроскопия

### Введение

Создание наноконкомпозитных структур на основе пористого кремния ( $\text{por-Si}$ ) представляется перспективным направлением для микро- и наносенсорики в связи с чрезвычайно развитой поверхностью этого материала, а также с высокой сорбционной способностью и чувствительностью по отношению к молекулам летучих веществ [1–3]. Использование в подобных системах широко применяемых в сенсорных элементах [3, 4] оксидов металлов ( $\text{SnO}_x$ ,  $\text{In/Ga}_2\text{O}_3$  и др.) может позволить снизить негативное влияние процессов постепенного окисления стенок пор и добиться высокой чувствительности при уменьшении размеров этих элементов.

Ниже рассмотрены результаты исследования влияния температуры отжига на особенности формирования структурно-фазового состояния слоев гетерофазных наноконкомпозитов.

### Образцы и методы исследования

С целью приготовления пористого кремния использовали анодное травление пластин монокристал-

лического кремния  $p$ -типа проводимости КДБ-0.005 (111) толщиной 300 мкм [5, 6]. Для получения слоев пористого кремния толщиной ~1,5 мкм время травления составляло 40 с. Пористость таких слоев — 40 % при размере пор 10–20 нм. Размеры элементов скелетона пористого кремния, по данным комбинационного рассеяния света [7], составляют 8–10 нм.

При создании композита  $\text{por-Si/SnO}_x$  использовали магнетронное напыление олова в вакууме [6]. С целью дополнительного окисления олова и возможного увеличения глубины его проникновения в слои пористого кремния, полученные структуры были подвергнуты отжигу в течение 30 мин на воздухе при температуре: 310, 410, 500 и 600 °С. Это позволило формировать наноконкомпозитные слои  $\text{por-Si/SnO}_x$  [6].

Для исследования элементного и фазового состава образцов пористого кремния применяли методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) в условиях сверхвысокого вакуума. При РФЭС-исследованиях использовали  $\text{AlK}_\alpha$ -излучение и двухкаскадный

анализатор типа «цилиндрическое зеркало» EA-150, при ЭОС-исследованиях — спектрометр OРС 200; оба прибора входят в состав аналитического комплекса фирмы Riber. Калибровку РФЭС-спектрометра проводили по пику углерода C1s (284,6 эВ). Для исследования изменения состава по глубине методом ЭОС применяли распыление поверхности ионами аргона с энергией 3 кэВ. При этом экспериментально установленное оценочное значение средней скорости ионного травления составило  $v = 2$  нм/мин. Для количественного анализа использовали известный метод расчета [8, 9], учитывающий элементную чувствительность и позволяющий определить концентрацию элемента относительно общего количества элементов на заданной глубине.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Анализ обзорных спектров фотоэлектронов для всех образцов в широком диапазоне энергий связи  $E_b$  установил наличие в образце кремния, олова, кис-

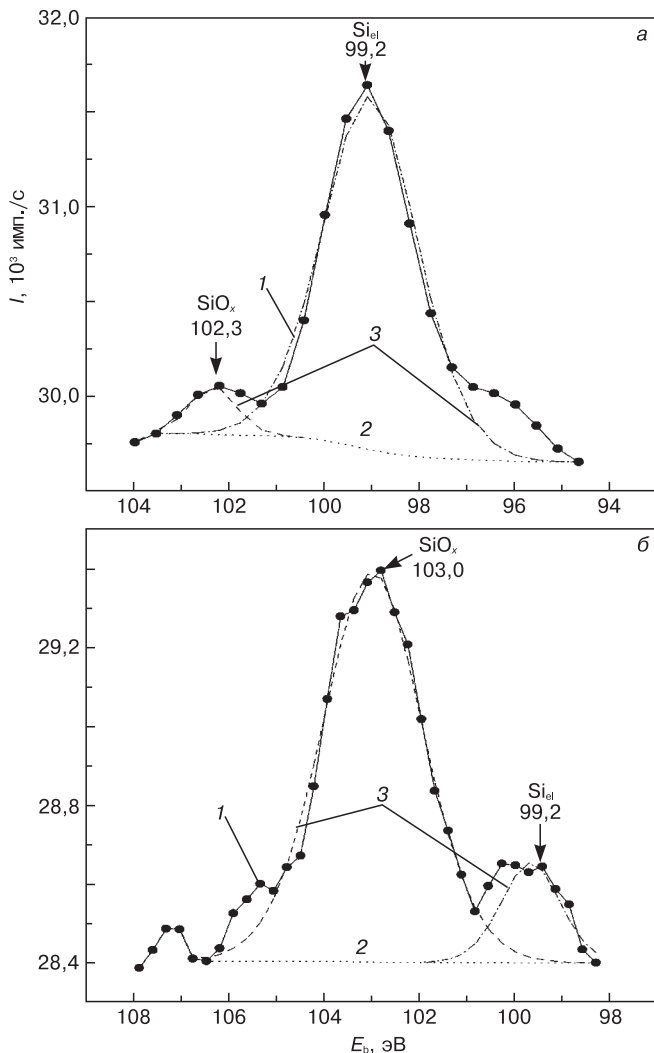


Рис. 1. РФЭС-спектр Sn3d для пор-Si/SnO<sub>x</sub>, полученного с использованием магнетронного напыления без отжига (а) и с отжигом (б) при 500 °С: 1 — экспериментальная кривая; 2 — фоновый сигнал; 3 — теоретическая кривая

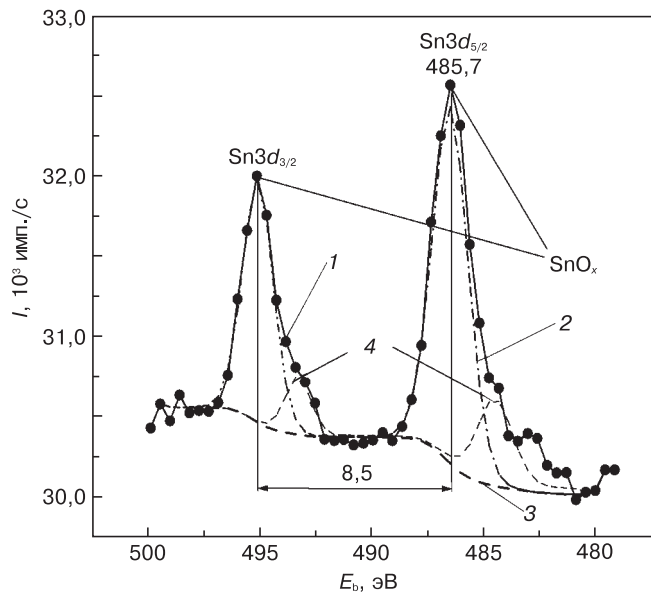


Рис. 2. РФЭС-спектр Sn3d для пор-Si/SnO<sub>x</sub>, полученного с использованием магнетронного напыления (без отжига): 1 — экспериментальная кривая; 2—4 — результат разложения кривой (1) (2 — олово в SnO<sub>x</sub>; 3 — фоновый сигнал; 4 — металлическое олово)

лорода и углерода. Деконволюция РФЭС-спектра неотожженного образца показала (рис. 1, а), что менее 10 % кремния находится в фазе SiO<sub>x</sub> [9]. Энергия основного пика олова Sn3d<sub>5/2</sub> составляет 486,4 эВ, а разность энергий связи между линиями дублета для Sn3d<sub>5/2</sub> и Sn3d<sub>3/2</sub> —  $\Delta = 8,5$  эВ, что соответствует фазе SnO<sub>x</sub> [9]. Поскольку энергия 3d-фотоэлектронов для фаз SnO и SnO<sub>2</sub> [9, 10] практически одинакова (в пределах разброса значений, приведенных в различных источниках), нельзя однозначно определить значение  $x$  только из данных РФЭС. Некоторая часть олова (до ~25 %) находится в несвязанном состоянии, что видно из разложения спектра для Sn3d<sub>5/2</sub> (рис. 2).

На Оже-спектрах, полученных от поверхностей всех исследуемых образцов, зафиксированы линии кремния Si(LMM), олова Sn(MNN), кислорода O(KLL) и углерода C(KLL) (рис. 3). При этом на поверхности

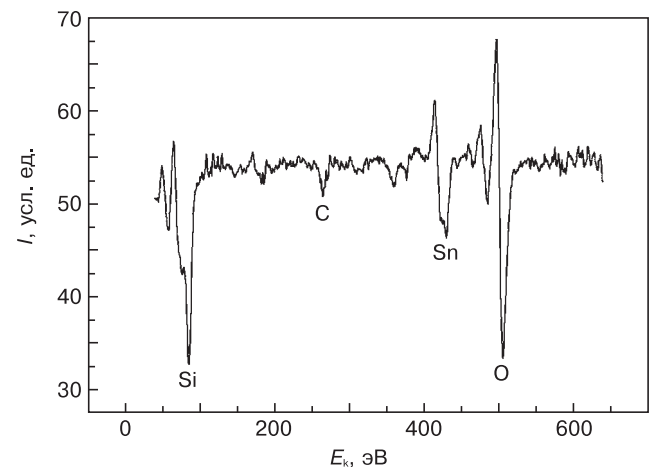


Рис. 3. Обзорный ЭОС-спектр с глубины 240 нм от поверхности образца пор-Si/SnO<sub>x</sub>, полученного с использованием магнетронного напыления (отжиг при 310 °С)

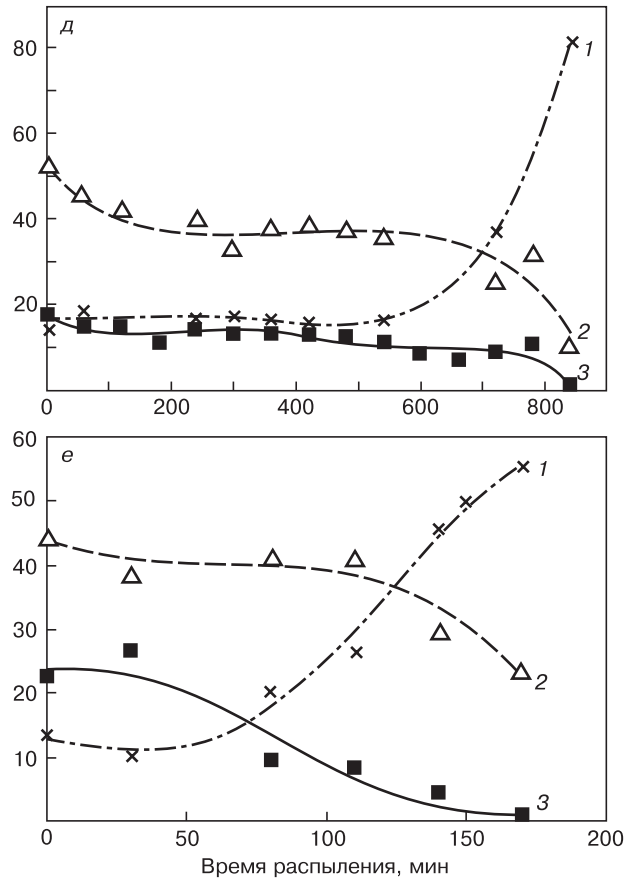
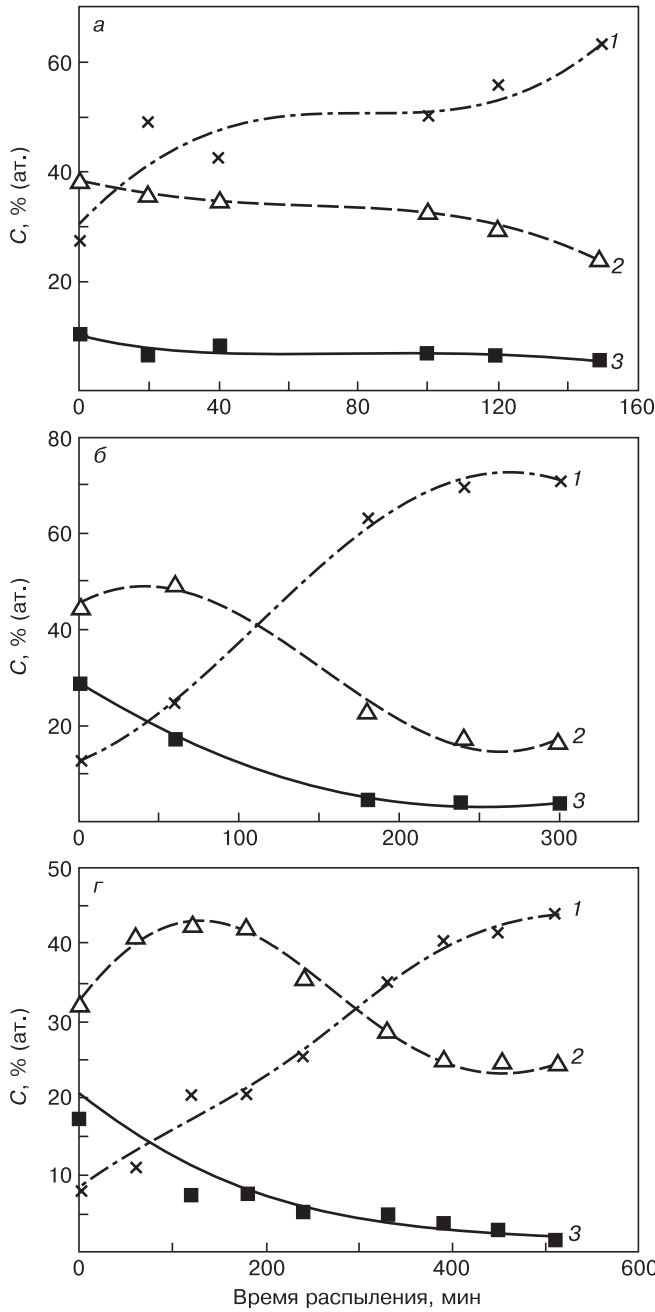


Рис. 4. Распределение атомов Si (1), O (2), Sn (3) по глубине для слоев  $\text{por-Si/SnO}_x$ , полученных с использованием магнетронного напыления: а — без отжига; б — отжиг при температуре 310 °C; в — 410 °C; г — 500 °C; д — 600 °C

неотожженного образца кремний находится как в окисленном состоянии (76 эВ), так и в чистом виде (92 эВ). По проведенным оценкам скорости ионного травления, интенсивность пика чистого кремния, начиная с глубины более 100 нм, в 2—2,5 раза превышает интенсивность линии окисленного кремния. Значения энергий для линий дублетного перехода  $\text{Sn}(MNN)$  составляют 429 и 436 эВ, что может указывать на суперпозицию в спектрах линий оксидов  $\text{SnO}_x$  и атомов олова в свободном состоянии [8, 11]. Это предположение также подтверждается слабым разрешением дублетного Оже-перехода  $\text{Sn}(MNN)$  [11]. Оже-пик олова  $\text{Sn}(MNN)$  наблюдается на спектрах до глубины 300 нм (рис. 4, а).

РФЭС-спектр от образца с температурой термообработки 310 °C показал смещение пика  $\text{Sn}3d$  на 0,4 эВ в сторону больших энергий, относительно

аналогичного значения для неотожженного образца, что говорит о доокислении олова. Разложение на составляющие пика олова  $\text{Sn}3d$  позволило определить процентное содержание фаз. Как и в предыдущем образце, преобладающей фазой является  $\text{SnO}_x$ : 85 %  $\text{SnO}_x$  и 15 % металлическое олово. Пик кислорода  $\text{O}1s$  имеет явную несимметричную форму со смещенным центром в сторону больших энергий относительно значения для чистого кислорода [9], что подтверждает существование кислорода в различных состояниях. Разложение спектральной линии кислорода  $\text{O}1s$  показывает, что она может быть представлена в виде суммы трех компонент с максимумами 531,4, 532,2 и 530,4 эВ, соответствующими  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SnO}_x$  и адсорбированному кислороду [9] соответственно.

Из данных Оже-спектроскопии следует, что после отжига при температуре 310 °C на глубине

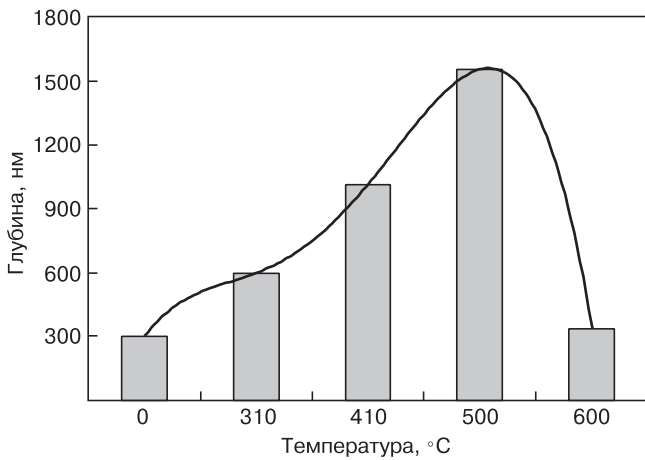


Рис. 5. Глубина проникновения Sn в пористый слой в зависимости от температуры отжига

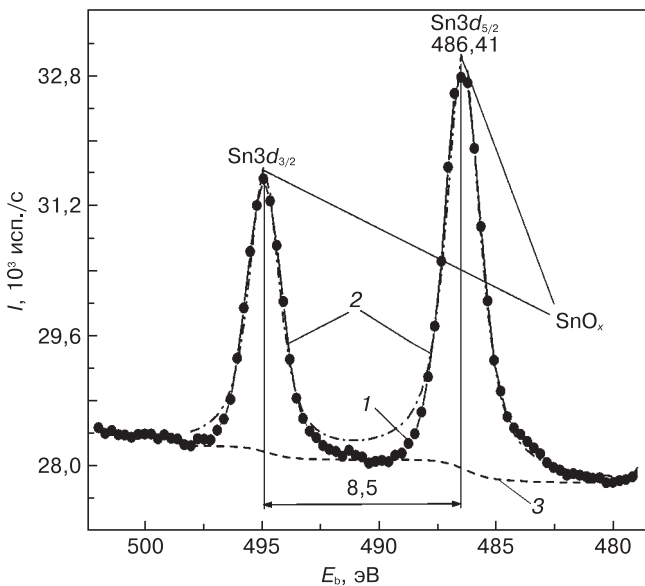


Рис. 6. РФЭС-спектр  $\text{Sn}3d$  для пор-Si/ $\text{SnO}_x$ , полученного с использованием магнетронного напыления (отжиг при  $500^\circ\text{C}$ ):  
1 — экспериментальная кривая; 2 и 3 — результат разложения кривой (1) (2 — олово в  $\text{SnO}_x$ ; 3 — фоновый сигнал)

до 100 нм существует только окисленный кремний. При увеличении глубины концентрация окисленного кремния и кислорода (рис. 4, б) падает, а концентрация неокисленного кремния, Оже-пики которого смещены относительно окисленного, увеличивается. При достижении глубины 300 нм на спектрах присутствует только пик неокисленного кремния. Наличие значительного смещения пика кислорода (смещение  $\sim 7$  эВ), а также особенности Оже-пиков олова (см. рис. 3) говорят о формировании фазы  $\text{SnO}_x$  [8, 11]. С увеличением глубины проникновения олова ( $\sim 300$ —500 нм) наблюдается корреляция в изменении концентрации олова и кислорода (см. рис. 4, б). Это может свидетельствовать о том, что практически все атомы олова находится в соединении  $\text{SnO}_x$ , причем значение  $x$  постоянное ( $\sim 1,8$ ).

Для образца, отожженного при  $410^\circ\text{C}$ , из результатов ЭОС следует, что от поверхности и вплоть до глубины  $\sim 120$  нм существует только окисленный

кремний. С увеличением глубины ионного травления на спектрах появляется пик от неокисленного кремния, который присутствует наряду с пиком окисленного кремния в диапазоне 120—480 нм. На больших глубинах присутствует лишь неокисленный кремний, концентрация которого постоянно растет. Особенности Оже-спектров так же, как и после отжига при  $310^\circ\text{C}$ , позволяют предположить формирование фазы  $\text{SnO}_x$ . Максимальная глубина проникновения олова для данного варианта термообработки составляет  $\sim 1000$  нм (см. рис. 4, в), в то время как в предыдущем случае —  $\sim 600$  нм (см. рис. 4, б). Из рис. 4, б следует, что на малых глубинах (до 120 нм) соотношение концентрации атомов кислорода и олова составляет 1,46—1,61 и затем резко растет, вследствие значительного уменьшения концентрации олова. Так как значительная часть кислорода у поверхности связана с кремнием, то, следовательно, как и в предыдущем случае, у поверхности определенная часть олова, по-видимому, находится в металлическом состоянии. Термическая диффузия в данном образце привела к достаточно равномерному распределению атомов олова на глубине от 240 до 800 нм.

Из результатов ЭОС следует, что для образца, отожженного при температуре  $500^\circ\text{C}$  (рис. 4, г и 5), глубина термодиффузионного проникновения олова достигает  $\sim 1,5$  мкм, что говорит о высокой интенсивности диффузии при данной температуре, а хорошая корреляция концентрационных профилей атомов кислорода и олова (см. рис. 4, г) свидетельствует об образовании соединения олова с кислородом. При этом наблюдается относительно высокая концентрация олова и достаточно равномерное его распределение по глубине. От поверхности и вплоть до глубины 1080 нм существует только окисленный кремний, переходящий в чистый лишь на глубине 1100 нм.

По данным РФЭС, кремний при температуре отжига  $500^\circ\text{C}$  (см. рис. 1, б) большей частью находится в соединении  $\text{SiO}_x$ , где  $x < 2$ . Обработанные данные РФЭС (рис. 6) показали, что олово находится в соединении  $\text{SnO}_x$ , где  $x \sim 2$ , и практически отсутствует в металлическом состоянии.

Аномально большая глубина проникновения атомов олова, очевидно, вызвана диффузией по поверхностям кристаллитов в структуре пористого кремния. Оценка диффузии ( $D_{\text{eff}} \approx L^2/t$ ) показала, что  $D_{\text{eff}} \approx 1 \cdot 10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Это на два порядка больше, чем  $D_{\text{eff}}$  в монокристаллическом кремнии при  $1000^\circ\text{C}$  [6].

Из рис. 4, д и 5 видно, что повышение температуры отжига до  $600^\circ\text{C}$  приводит к резкому уменьшению глубины проникновения атомов олова, которые проникают лишь на глубину до 350 нм, что меньше, чем для всех остальных режимов термообработки. Это может быть вызвано интенсивным окислением пористого кремния, что приводит к уменьшению объема пор, закупорке «каналов», необходимых для поверхностной диффузии. Вследствие того, что

диффузия по поверхности скелетона из пористого кремния больше не играет существенной роли, глубина диффузионного проникновения атомов олова становится значительно меньше. Кроме того, при температуре отжига 600 °С все атомы олова уже на начальной стадии процесса термической обработки могут оказаться связанными и в оксидной фазе, что затрудняет диффузию.

### Заключение

На основании результатов исследования элементного и фазового состава композитов  $\text{por-Si/SnO}_x$  методами ЭОС и РФЭС показано, что окисление на воздухе при температуре до 500 °С приводит к увеличению глубины проникновения атомов олова, степени окисления  $\text{SnO}_x$ , а также глубины окисления кремния. Наиболее заметны эти изменения для отжига при 500 °С, когда наблюдается аномально большая глубина проникновения атомов олова (1500 нм). Последнее, по-видимому, связано с диффузией по поверхностям кристаллитов пористого кремния. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к резкому снижению глубины проникновения атомов олова, что может быть связано с частичной или полной закупоркой каналов для диффузии вследствие окисления пористого кремния, а также с полным связыванием в процессе окисления олова вблизи поверхности.

Таким образом, окисление на воздухе при температуре 500 °С является наиболее эффективным режимом термообработки, позволяющим за счет диффузии сформировать нанокompозитный слой до 1,5 мкм с достаточно равномерным распределением

по глубине  $\text{SnO}_x$ , который представляется перспективным для целей нано- и микросенсорики [6].

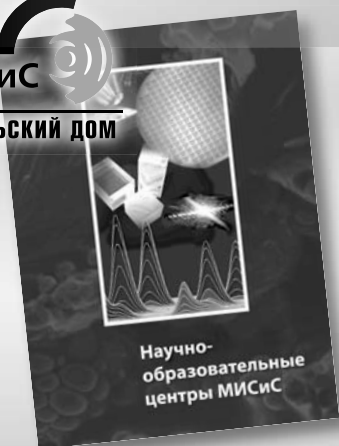
### Библиографический список

1. **Amato, G.** On the apparently anomalous response of porous silicon to nitrogen dioxide / G. Amato, L. Boarino, F. Bellotti // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 85. – P. 4409–4411.
2. **Gaburro, Z.** Opposite effects of  $\text{NO}_2$  on electrical injection in porous silicon gas sensors / Z. Gaburro, C. Oton, L. Pavesi, L. Panzeri // Ibid. – 2004. – V. 84. – P. 4388–4390.
3. **Meixner, H.** Metal oxide sensors / H. Meixner, U. Lampe // Sensors and Actuators B. – 1996. – V. 33. – P. 198–202.
4. **Kalantar-zadeh, K.** Nanotechnology – Enabled sensors / K. Kalantar-zadeh, B. Fry – N. V. : Springer Science+ Business Media, 2008. – 490 p.
5. **Болотов, В. В.** Влияние этанола на оптические и электрофизические параметры пористого кремния / В. В. Болотов, Ю. А. Стенькин, В. Е. Росликов, В. Е. Кан, И. В. Пономарева, С. Н. Несов // ФТП. – 2009. – Т. 43, № 7. – С. 957–961.
6. **Болотов, В. В.** Получение слоев нанокompозита  $\text{por-Si/SnO}_x$  для газовых микро- и наносенсоров / В. В. Болотов, П. М. Корусенко, С. Н. Несов, С. Н. Поворознюк, В. Е. Росляков, Е. А. Курдюкова, Ю. А. Стенькин, Р. В. Шелягин, Е. В. Князев, В. Е. Кан, И. В. Пономарева // Там же. – 2011. – Т. 45, № 5. – С. 702–707.
7. **Болотов, В. В.** Влияние галогенов на образование и свойства слоев пористого кремния / В. В. Болотов, Ю. А. Стенькин, Н. А. Давлеткильдеев, О. В. Кривокубов, И. В. Пономарева // 2009. – Т. 43, № 1. – С. 100–104.
8. **Davis, L. E.** Handbook of auger electron spectroscopy / L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber – Minnesota: Physical Electronics Industries, 1986. – P. 142.
9. **Wagner, C. D.** Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, S. F. Moulder, G. E. Muilenberg – Eden Prairie (MN): Perkin-Elmer Corp., 1979. – P. 145.
10. **Домашевская, Э. П.** XPS- и XANES-исследования нанослоев  $\text{SnO}_x$  / Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, С. Ю. Турицев, В. М. Кашкаров, Ю. А. Юраков, О. А. Чувенкова, А. В. Щукарев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 98–108.
11. **Buono-Core, G. E.** Photochemical deposition of Pd-loaded and Pt-loaded tin oxide thin films / G. E. Buono-Core, G. A. Cabello, H. Espinoza // J. Chilean Chemical Society. – 2006. – V. 51, N 3. – P. 950–956.

*Авторы выражают благодарность В. Е. Росликову и Ю. А. Стенькину за предоставление образцов для исследований и проведение термообработок.*



**МИСиС**  
ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ



**Адрес:** Ленинский проспект, д. 4,  
главный корпус МИСиС,  
цокольный этаж.  
**Тел.:** (495) 638-44-28,  
(495) 638-45-31

### Издательский Дом МИСиС предлагает:

**Научно-образовательные центры МИСиС / Колл. авторов.**  
– М. : Издательский дом МИСиС, 2010. – 176 с.  
ISBN 978-5-87623-363-9

Представлена информация о научно-образовательных центрах различного профиля Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», ориентированных на потребителя как научной продукции, так и образовательных услуг. Подобные центры — новая форма организации научно-исследовательской и учебной работы в системе высшего образования в современных рыночных условиях.

Книга представляет большой интерес для научных и инженерно-технических работников, производителей наукоемкой продукции и специалистов, занятых в областях разработки новых материалов и высоких технологий, а также для руководителей организаций и предприятий, заинтересованных в целевой подготовке высококвалифицированных специалистов.

*Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет*