

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Исследовано влияние воздействия импульсного ионного пучка наносекундной длительности на морфологию, химический состав, электронную структуру пористого кремния. Исследовалась газовая чувствительность исходных и облученных образцов при экспозиции в NO_2 и дегазации на воздухе. Оценивалась ее деградация с течением времени. Установлено, что как исходные, так и облученные образцы обладают чувствительностью к NO_2 . При этом у исходного пористого кремния она через 6 месяцев практически пропадает, а у облученного уменьшается через 3 месяца и затем сохраняется практически на том же уровне. Это является следствием формирования пассивирующей пленки, которая препятствует деградации состава и свойств пористого кремния при его контакте с окружающей средой. Наличие такой пленки, представленной высшим оксидом SiO_2 , подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

Ключевые слова: пористый кремний, X-ray photoelectron spectroscopy, импульсный ионный пучок, газовая чувствительность.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Введение. Пористые материалы являются перспективными объектами для микро- и наносенсорики. Известно, что слои пористого кремния (por-Si), получаемые электрохимическими методами, обладают внутренней поверхностью, удельная площадь которой достигает $600 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [1], а также высокой сорбционной способностью и высокой чувствительностью к различным химическим реагентам [2–4]. Однако стабильность сенсорных характеристик подобных структур невелика из-за процессов старения, проявляющегося в постепенном изменении его состава и характеристик [1, 5] вследствие взаимодействия с окружающей средой. Для практического использования развитых поверхностей и высокой чувствительности к химическим реагентам por-Si применяют методы стабилизации и модификации его характеристик. С этой целью создают композитные структуры на его основе, а также используют различные виды термического, радиационного и других видов воздействия [1, 6–8].

1. Эксперимент. Использовались образцы на основе мезопористого кремния. Слои por-Si формировались на пластинах монокристаллического кремния p-типа. Для получения мезопористого кремния использовались пластины высоколегированного монокристаллического кремния ориентации (111) марки КДБ 0,005. Анодное травление проводилось

в электролите $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1:1. Время травления 2 мин при плотности тока $75 \text{ мА}/\text{см}^2$. Сформированные слои толщиной $\sim 5 \text{ мкм}$ имели характерный размер пор $\sim 10\text{--}20 \text{ нм}$ с характерными размерами скелетона $8\text{--}10 \text{ нм}$, при пористости $50\text{--}60 \%$. Радиационная обработка por-Si производилась мощным импульсным пучком (МИП) на ускорителе ТЕМП-4М, ТПУ, г. Томск (состав пучка ионов H^+ — 15 %, C^+ — 85 %) с энергией 250 кэВ, длительностью 120 нс с плотностью тока $\sim 20 \text{ А}/\text{см}^2$. Доза ионов составляла $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для исследования морфологии поверхности образцов пористого кремния в исходном состоянии и подвергнутого воздействию МИП использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ) (Jeol JSM-6610LV).

Исследование химического состава и электронной структуры исходного и облученного por-Si осуществлялось с использованием метода X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), осуществляемого на оборудовании Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя BESSY II (Берлин) и измерительной станции RGL. Измерения производились в сверхвысоком вакууме ($3\text{--}5 \times 10^{-10} \text{ Torr}$). Спектры фотоэмиссии основных Si 2p- и O1s-уровней и валентной зоны для образцов пористого кремния были измерены с шагом

по энергии 0,05 eV с помощью полусферического анализатора Phoibos 150 (Specs) при энергии квантов 650 eV и 75 eV соответственно. Регистрация спектров осуществлялась с накоплением сигнала по результатам 5–7 проходов.

Для исследования газовой чувствительности были взяты исходные образцы мезопористого кремния и подвергнутые облучению МИП одним импульсом. С целью измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на сформированные структуры наносились алюминиевые контакты путем резистивного напыления. ВАХ структур измерялись при помощи LCR-meter E4980. При этом алюминий использовался в качестве верхнего контакта. Снизу контакт создавался к кремниевой подложке с помощью индий-галлиевой пасты. Исследовалась газовая чувствительность тестовых структур при экспозиции в NO_2 и дегазации на воздухе. Для оценки деградации газовой чувствительности с течением времени измерения ВАХ повторялись с шагом в 3 месяца. Относительная газовая чувствительность оценивалась как $\Delta R/R_0$.

2. Результаты и их обсуждение. По данным РЭМ изображений (рис. 1) до облучения поверхность исследуемого образца характеризовалась слабовыраженным рельефом, характерным для мезопористого кремния.

После однократного воздействия импульсом МИП поверхность образца существенно модифицировалась (рис. 1а). На поверхности образца сформировался развитый рельеф за счет образования округлых частиц размером от 30 до 500 нм, при этом в основном преобладают частицы размером до 250 нм. Формирование этих частиц связано, вероятно, с нагревом поверхности пористого кремния во время облучения, которое приводит к оплавлению нанокристаллитов пористого кремния. Также наблюдается увеличение диаметров пор до 30–100 нм.

Результаты XPS анализа с угловым разрешением линий остоного уровня Si 2p пористого кремния приведены на рис. 2. В спектре исходного образца наблюдается интенсивная дублетная линия с максимумом на энергии связи 99,7 эВ, соответствующая

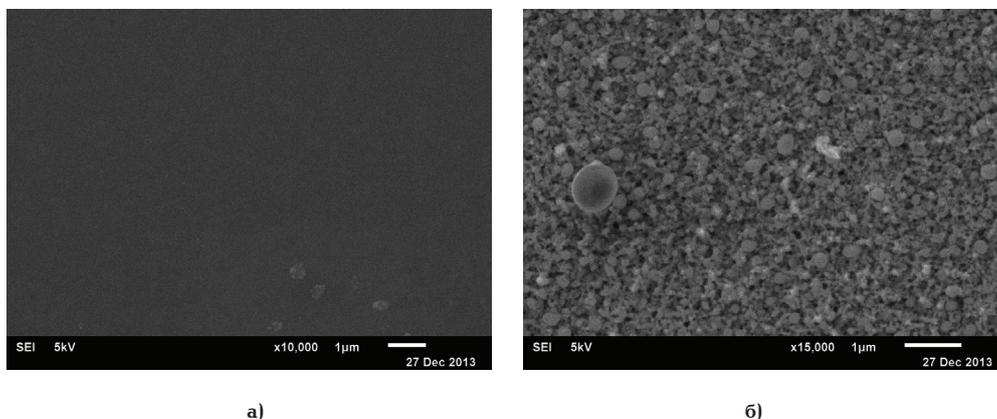


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности мезопористого кремния до (а) и после облучения одним импульсом (б)

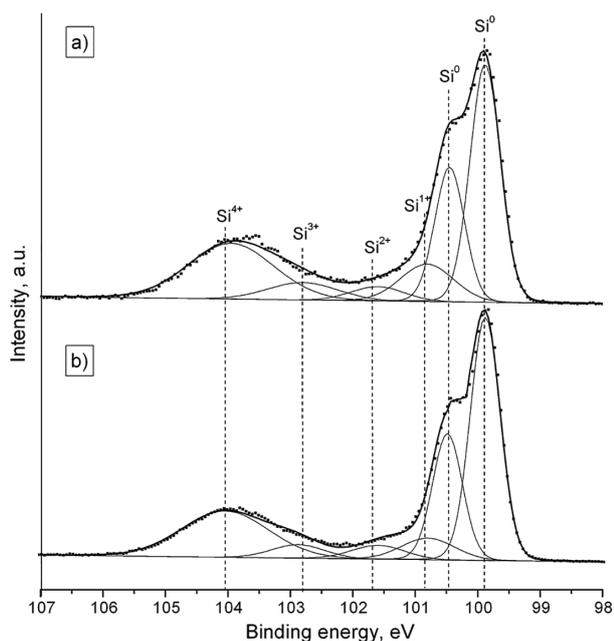


Рис. 2. Деконволюция XPS спектров остоных линий кремния Si 2p исходного пористого кремния для различных углов сбора фотоэлектронов: а) 30°, б) 90°

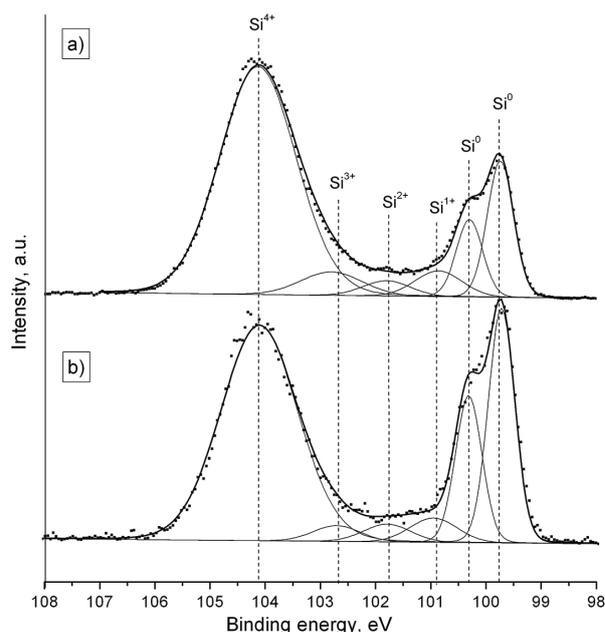


Рис. 3. Деконволюция XPS спектров остоных линий кремния Si 2p пористого кремния, облученного МИП для различных углов сбора: а) 30°, б) 90°

Результаты XPS анализа линии Si 2p при различных углах сбора фотоэлектронов

Образец	Угол, °	S _{SiO₂} , %	S _{Si(oxide)} , %	S _{Si(el)} , %	λ*	ΔE, эВ	FWHM (O1s), эВ
Исходный	30	23,75	21,25	55	0,8	3,8	1,65
	90	23	14	63	0,6	4	1,7
Облученный	30	66	12,8	21,2	3,7	4,4	1,5
	90	56,3	9,3	34,4	1,9	4,5	1,64

$$\lambda = (\text{SiO}_2 + \text{Si}_{\text{oxide}}) / \text{Si}_{\text{el}}$$

элементному кремнию Si⁰. Энергетическое расщепление дублета Si 2p составляет 0,65 эВ и положение максимума низкоэнергетического компонента дублета составляет порядка 100,3 эВ. Пик, расположенный в высокоэнергетической области спектра с энергией связи 104,1 эВ, обозначенный Si⁴⁺, соответствует диоксиду кремния SiO₂. В энергетическом диапазоне между основными линиями спектра Si⁰ и Si⁴⁺ наблюдаются особенности, обусловленные присутствием различных субоксидов кремния, представляющих собой, согласно модели «случайных связей», кремний-кислородные тетраэдры вида SiO_vSi_{4-v} (v = 0, 1, 2, 3, 4) [9]. Для количественной интерпретации состояния кремния была проведена деконволюция спектров на компоненты с применением смешанной модели Лоренца – Гаусса с учетом асимметрии XPS линий. Значения полуширин для линий Si⁰ и Si⁴⁺ были определены из экспериментальных спектров эталонных образцов монокристаллического и термически окисленного образцов кремния. Положение линий промежуточных состояний кремния Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺ были выбраны в соответствии с литературными источниками [10]. Видно, что при изменении угла сбора анализируемых фотоэлектронов с 30 до 90 градусов (характеризующем изменении толщины анализируемого слоя с ~ 10 до ~ 20 Å) не наблюдается значительных изменений формы XPS линии Si 2p и соотношения интенсивности основных компонентов спектров. Однако наблюдается некоторое перераспределение интенсивности субоксидных компонентов спектра, которое заключается в снижении интенсивности компонента Si¹⁺ при переходе от скользящего угла сбора к нормальному. Это может быть связано с наличием на поверхности большого количества комплексов типа Si – H, Si – OH, а также комплексов Si – F, образующихся в процессе формирования пористого кремния [11]. Близкие значения параметра λ, характеризующего долю оксидов кремния в поверхностном слое (табл. 1) при различных углах анализа для исходного пористого кремния свидетельствуют о достаточно однородном распределении оксидов S_{SiO₂} и субоксидов S_{Si(oxide)} кремния по глубине приповерхностного слоя. Изотропия поверхностного слоя также подтверждается близкими значениями параметра FWHM (full width at half maximum) кислородной линии O1s для различных глубин анализа.

На рис. 3 приведен спектр пористого кремния после облучения. Наблюдается резкое увеличение интенсивности компонента Si⁴⁺ при одновременном уменьшении доли как элементного кремния, так и доли субоксидов. Спектры облученного образца, полученные при различных углах сбора фотоэлектронов, свидетельствуют о существенной

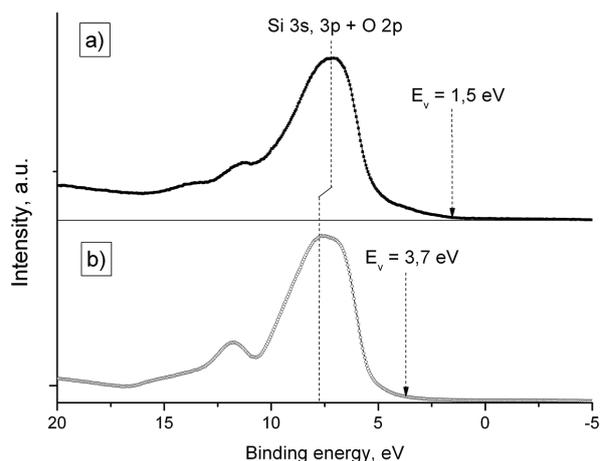


Рис. 4. XPS валентной области образцов пористого кремния до облучения (а) и после облучения (б)

гетерогенности приповерхностной области по составу. Видно (табл. 1), что в тонком поверхностном слое преобладающей фазой является высший оксид кремния, концентрация которого падает при увеличении глубины анализа. Различия параметра FWHM линии кислорода O1s и практически двукратное снижение λ для нормального и скользящего углов сбора фотоэлектронов также свидетельствует о формировании окисленного слоя у поверхности пористого кремния. Отметим также, что окисление поверхности сопровождается значительным увеличением энергетического зазора (~ 0,5 эВ) между линиями окисленного и элементного кремния. Такие изменения спектров обусловлены значительным окислением поверхности вследствие нагрева поверхностных слоев при воздействии МИП [8] за счет введения большого количества энергии (0,5 Дж/см²) за короткий промежуток времени (120 нс). Представленные результаты показывают, что вследствие термического и радиационного воздействия МИП за короткий промежуток времени образуется большая концентрация точечных дефектов в приповерхностных слоях, значительно увеличивая интенсивность диффузионных процессов. Следствием этого является перераспределение кислорода, в частности, за счет восходящей диффузии кислорода из приповерхностных областей пористого кремния, сопровождаемой снижением концентрации субоксидов и существенным увеличением концентрации SiO₂ вблизи поверхности. Нельзя также исключить возможность поступления кислорода к субоксидам кремния из адсорбированных

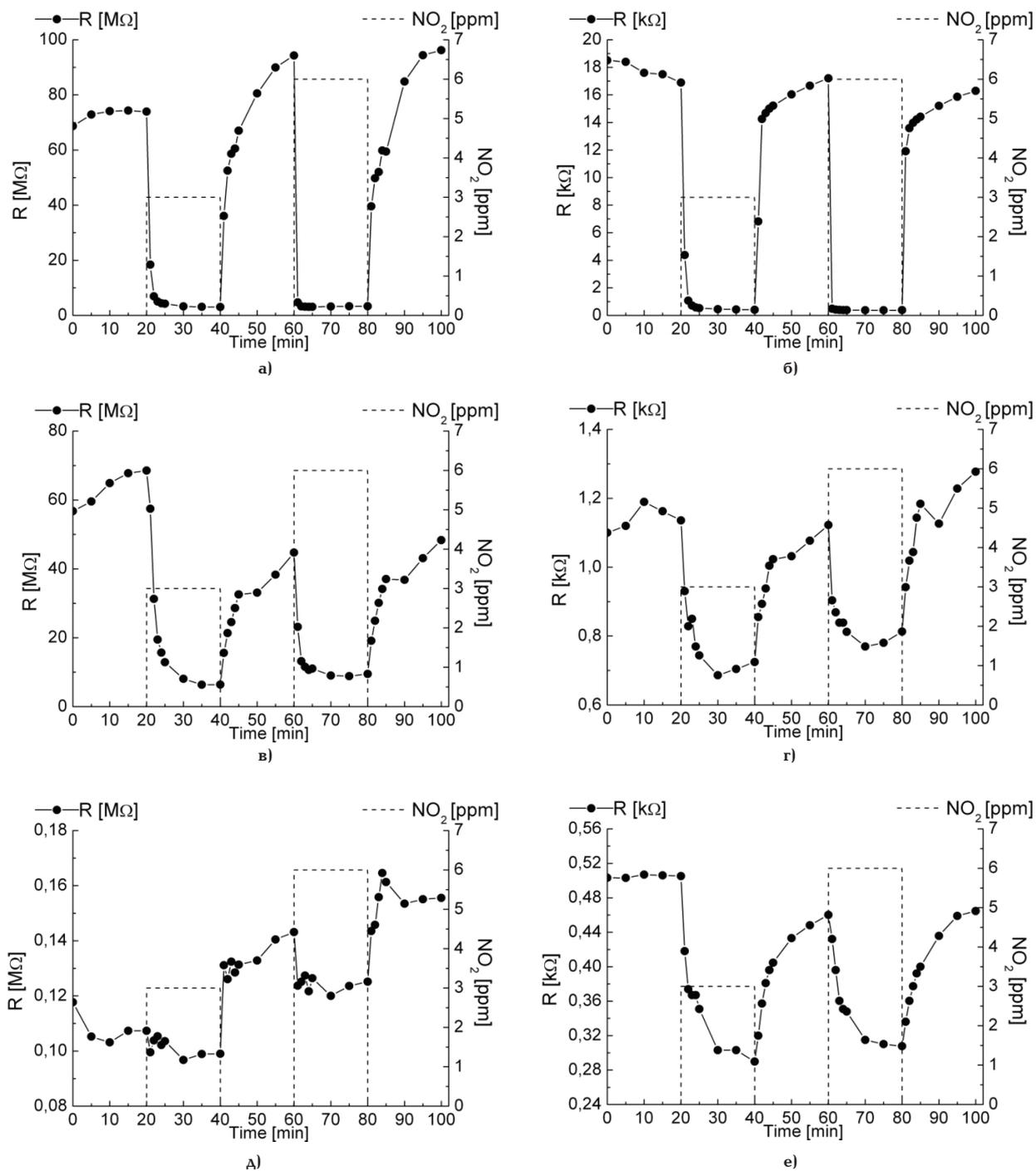


Рис. 5. Кинетика изменения сопротивления при экспозиции в NO_2 при температуре 300 К:
 а) por-Si, б) облученный por-Si; после трех месяцев хранения; в) por-Si, г) облученный por-Si;
 после шести месяцев хранения; д) por-Si; е) облученный por-Si

плёнок на поверхностях «скелетона» в результате воздействия ионных пучков.

На рис. 4 показаны XPS спектры валентных электронов исходного образца por-Si и образца после облучения импульсным ионным пучком. Широкая валентная полоса в данных спектрах сформирована электронами внешних оболочек кислорода $\text{O}2\text{p}$ и кремния $\text{Si} 3\text{p}$, 3s [12]. Основной максимум полосы для исходного образца расположен на энергии 6,9 эВ. За краем основной валентной полосы наблюдается протяженный участок (5–1,9 эВ), после которого интенсивность спектра снижается до 0. По-видимому, электронные состояния в данной области спектра обусловлены наличием включений

кристаллического кремния в матрице субоксидов, а также с влиянием самих субоксидов на электронную структуру поверхности пористого кремния, снижающих ширину его запрещенной зоны [9].

Основной максимум спектра валентной полосы образца пористого кремния после воздействия МИП сдвигается в область высоких значений энергии связи (7,5 эВ). А интенсивность на участке за краем валентной полосы резко снижается в отличие от спектра исходного образца и спадает до 0 при энергии связи 3,7 эВ. Такой сдвиг свидетельствует об увеличении ширины запрещенной зоны поверхностной области и формирования плёнки, состоящей в основном из высшего оксида, а так-

же субоксидов кремния. Локализация особенности спектра на энергиях около 13 эВ в образцах, подверженных импульсному ионному воздействию, также может быть связана с формированием на поверхности тонкого слоя, состоящего преимущественно из SiO_2 .

На рис. 5 показана динамика изменения чувствительности тестовых структур от времени к 6 ppm NO_2 . Установлено, что полученные тестовые структуры, как исходные, так и облученные, обладают чувствительностью к NO_2 . При этом величина сопротивления после облучения становится меньше. Это может быть связано как с общим уменьшением толщины исследуемых слоёв вследствие инициированных МИП процессов испарения и распыления, так и с радиационно-стимулированными структурными изменениями. В естественных условиях хранения больше всего теряет чувствительность исходный por-Si, у которого она через 6 месяцев практически пропадает. Облученный por-Si спустя 3 месяца сильнее теряет способность хорошо чувствовать NO_2 , но ещё через 3 месяца чувствительность остается практически на таком же уровне. Это свидетельствует о том, что облучение одним импульсом создает более стабильную структуру, чем у исходного пористого кремния.

3. Заключение. Анализ электронной структуры пористого кремния, выполненный с использованием методов XPS и XANES, показал, что изначально изотропное распределение окисленного кремния, представленного как высшим оксидом SiO_2 , так и различными по составу субоксидами, в результате воздействия МИП претерпевает существенное изменение и становится неоднородным по глубине. Термически и радиационно-стимулированные процессы диффузии кислорода из приповерхностных слоев к поверхности, а также возможное участие в окислительных процессах адсорбированных кислорода и воды приводит к формированию гетерогенной структуры, представленной вблизи поверхности преимущественно фазой SiO_2 . При этом существенно снижается доля субоксидов в приповерхностных слоях пористого кремния. В результате наблюдается перестройка зонной структуры исследуемого материала, что проявляется в увеличении запрещенной зоны. Формирование тонкой плёнки высшего оксида SiO_2 , обладающей пассивирующими свойствами, препятствует деградации состава и свойств пористого кремния при контакте с окружающей средой. Установлено, что как исходные, так и облученные образцы пористого кремния обладают чувствительностью к NO_2 . При этом у исходного пористого кремния она через 6 месяцев практически пропадает, а у облученного уменьшается через 3 месяца и затем сохраняется практически на том же уровне, что коррелирует с данными XPS по формированию пассивирующей плёнки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Сергею Николаевичу Несову, Петру Михайловичу Корусенко, Константину Евгеньевичу Ивлеву за подготовку образцов и предоставление ряда экспериментальных данных.

Библиографический список

1. Болотов В. В., Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворозник С. Н., Росликов В. Е. [и др.]. Получение слоев нанокон-

плата por-Si/SnO_x для газовых микро- и наносенсоров // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, вып. 5. С. 702–707.

2. Saha H. Porous silicon sensors- elusive and erudite // International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. 2008. Vol. 1. P. 34–56.

3. Amato G., Boarino L., Bellotti F. On the apparently anomalous response of porous silicon to nitrogen dioxide // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 85. P. 4409.

4. Gaburro Z., Oton C. J., Pavese L. [et al.]. Opposite effects of NO_2 on electrical injection in porous silicon gas sensors // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 84. P. 4388.

5. Леньшин А. С., Кашкаров В. М., Турищев С. Ю. [и др.] Влияние естественного старения на фотолуминесценцию пористого кремния // Журнал технической физики. 2012. Т. 82, вып. 2. С. 150–152.

6. Сорокин А. М., Соколов В. И., Бурцев А. П. [и др.]. Модификация пористого кремния в результате лазерного воздействия // Письма в журнал технической физики. 2007. Т. 33, вып. 24. С. 69–75.

7. Bolotov V. V., Korusenko P. M., Nesov S. N., Povoroznyuk S. N. [et al.]. Nanocomposite por-Si/SnOX layers formation for gas microsensors. Materials Science and Engineering: B. 2012. Vol. 177, Issue 1. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.09.006.

8. Болотов В. В., Ковивчак В. С., Корепанов А. А., Князев Е. В., Несов С. Н. [и др.] Формирование наноконструкта por-Si/SnO_x при воздействии мощных ионных пучков наносекундной длительности // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 12. С. 64–68.

9. Новиков Ю. Н., Гриценко В. А. Крупномасштабные флуктуации потенциала, обусловленные неоднородностью состава SiO_x // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, вып. 3. С. 465–471.

10. Ghita R., Logofatu C., Negri C. [et al.]. Study of SiO_2/Si interface by surface techniques // Crystalline Silicon — Properties and Uses. 2011. Ch. 2. 356 p. ISBN 978-953-307-587-7.

11. Michael J. Sailor. Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Germany. 2012. 1st ed. P. 42. ISBN 9783527313785.

12. Alay J. L., Vandervorst W. Modifications in the Si valence band after ion-beam-induced oxidation // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1994. Vol. 12 (4). P. 2420–2424. DOI: 10.1116/1.579187.

ПОВОРОЗНИК Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН); доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

SPIN-код: 2805-9830

AuthorID (РИНЦ): 33013

Scopus Author ID: 57192694672

РОСЛИКОВ Владислав Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 6053-9926

AuthorID (РИНЦ): 928846

Адрес для переписки: povorozn@mail.ru

Для цитирования

Поворозник С. Н., Росликов В. Е. Модифицирование пористого кремния с использованием импульсного ионного пучка наносекундной длительности // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 75–79. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-75-79.

Статья поступила в редакцию 28.03.2018 г.

© С. Н. Поворозник, В. Е. Росликов