

# МОРФОЛОГИЯ И ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ОКСИДА ОЛОВА, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Впервые проанализированы закономерности морфологии поверхностных слоев пористого кремния, а также композитов на их основе, сформированных с использованием мощных импульсных ионных пучков наносекундной длительности (МИП) с различной кратностью воздействия. Результаты показали, что наиболее рациональным режимом как для пористого кремния, так и для композитов является однократное радиационное воздействие. При таком модифицировании поверхностные структуры характеризуются более высокой дисперсностью кристаллитов  $\text{por-Si}$  и  $\text{SnO}_x$  и однородностью. Исследована газовая чувствительность сформированных с использованием МИП структур к диоксиду азота, а также процесс ее деградации с течением времени. Установлено, что наиболее перспективной из всех структур является композит  $\text{por-Si/SnO}_x$ , облученный одним импульсом МИП. Он обладает наилучшей газовой чувствительностью после создания и со временем меньше всех подвержен старению, являясь, таким образом, самым стабильным.

**Ключевые слова:** пористый кремний, нанокompозит, растровая электронная микроскопия, импульсный ионный пучок, газовая чувствительность.

**Введение.** Пористые полупроводниковые материалы представляют большой фундаментальный и прикладной интерес в связи с проявлением в них как квантово-размерного эффекта, так и с простотой управления параметрами пор и пористого скелетона [1–2]. Типичным представителем таких материалов является пористый кремний, имеющий удельную площадь внутренней поверхности до  $600 \text{ м}^2/\text{см}^3$  [3] и обладающий высокой сорбционной способностью к различным химическим реагентам [4–6]. Однако стабильность сенсорных характеристик подобных структур невелика из-за процессов окисления кремния [3, 7–8]. С целью использования положительных качеств пористого кремния, а также высокой чувствительности некоторых оксидов металлов к химическим реагентам целесообразно создание пористых композитных структур на их основе. В ряде работ [3, 9] было показано, что нанокompозитные материалы  $\text{por-Si/SnO}_x$ , даже при комнатной температуре, обладают чувствительностью к химическим реагентам, в частности к  $\text{NO}_2$ , и стабильностью свойств. С учётом того, что ранее [8, 10] были получены по-

зитивные результаты по стабилизации структуры и свойств пористого кремния посредством воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности (МИП), перспективным представляется использование данного вида радиационного воздействия при формировании композитов на основе оксида металла и пористого кремния. Такой вид модифицирования характеризуется быстропротекающими сильнонеравновесными процессами, в условиях коллективных процессов различной природы при высоких градиентах температуры и давления [8, 10–12]. Применительно к пористому кремнию, в результате воздействия МИП, происходит сверхбыстрое плавление и кристаллизация приповерхностных слоев пористого кремния, что приводит к образованию слоев, в которых преобладают частицы с характерным размером до 250 нм [8]. Было установлено [12], что при этом изначально однородная структура окисленного кремния, представленного как высшим оксидом  $\text{SiO}_2$ , так и различными по составу субоксидами, становится неоднородной по глубине. Термические и радиационно-стимулированные процессы диффузии кислорода из при-

поверхностных слоев, а также возможное участие в окислительных процессах адсорбированных кислорода и воды приводит к формированию гетерогенной структуры, представленной вблизи поверхности преимущественно фазой  $\text{SiO}_2$ . Формирование тонкой пленки высшего оксида  $\text{SiO}_2$ , обладающей пассивирующими свойствами, препятствует деградации состава и свойств пористого кремния при контакте с окружающей средой.

На настоящий момент практически отсутствуют опубликованные данные о влиянии режимов облучения МИП, в частности, кратности воздействия, на особенности модифицирования структуры и свойств пористого кремния, композитов на его основе. В данной работе приведены результаты исследования кратности воздействия МИП на морфологию пористого кремния и композитов  $\text{por-Si/SnO}_x$ . Исследована деградация газовой чувствительности исходных и модифицированных структур  $\text{por-Si}$  и композитов на его основе с течением времени.

**1. Эксперимент.** Слои  $\text{por-Si}$  формировались на пластинах монокристаллического кремния р-типа. При формировании мезопористого кремния использовались пластины высоколегированного монокристаллического кремния ориентации (111) марки КДБ 0,0005. Анодное травление проводилось в электролите  $\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  в соотношении 1:1. Время травления 2 мин при плотности тока  $75 \text{ mA/cm}^2$ . Сформированные слои толщиной  $\sim 5 \text{ мкм}$  имели характерный размер пор  $\sim 10\text{--}20 \text{ нм}$  с характерными размерами элементов скелетона  $8\text{--}10 \text{ нм}$  при пористости  $50\text{--}60 \%$ .

Для формирования слоев нанокompозита  $\text{por-Si/SnO}_x$  использовался метод магнетронного напыления олова в вакууме при давлении  $0.1 \text{ Па}$  в плазме аргона, ток разряда составлял  $100 \text{ mA}$ , напряжение равнялось  $500 \text{ В}$ , длительность процесса

напыления —  $15 \text{ мин}$ . Пленки оксида олова толщиной  $\sim 100 \text{ нм}$  наносились на поверхность полученного пористого кремния.

Облучение пористого кремния и композитов на его основе производилось МИП (состав пучка ионов  $\text{H}^+$  —  $15 \%$ ,  $\text{C}^+$  —  $85 \%$ ) с энергией  $300 \text{ кэВ}$ , длительностью  $60 \text{ нс}$  с плотностью тока  $\sim 20 \text{ A/cm}^2$ , одним, тремя и пятью импульсами (ускоритель ТЕМП-4М, ТПУ, г. Томск). Доза ионов не превышала  $10^{13}\text{--}10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Исследование морфологии образцов на основе пористого кремния осуществлялось посредством растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JSM-6610LV, включая элементный анализ при помощи рентгеновского энергодисперсионного анализатора (ЭДА) Inca-350.

Исследования газовой чувствительности проводились путем измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) тестовых структур исходных и облученных образцов на основе пористого кремния при экспозиции в  $6 \text{ ppm NO}_2$  и дегазации на воздухе при комнатной температуре. Для измерения ВАХ на верхнюю часть сформированных структур наносились алюминиевые контакты путем резистивного напыления. Нижний контакт к кремниевой подложке создавался с помощью индий-галлиевой пасты. Измерение ВАХ структур осуществлялось при помощи LCR-метра Agilent E4980. Для исследования процесса деградации газовой чувствительности сформированных структур к диоксиду азота с течением времени осуществлялось измерение ВАХ через 3 и 6 месяцев. 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 ме-

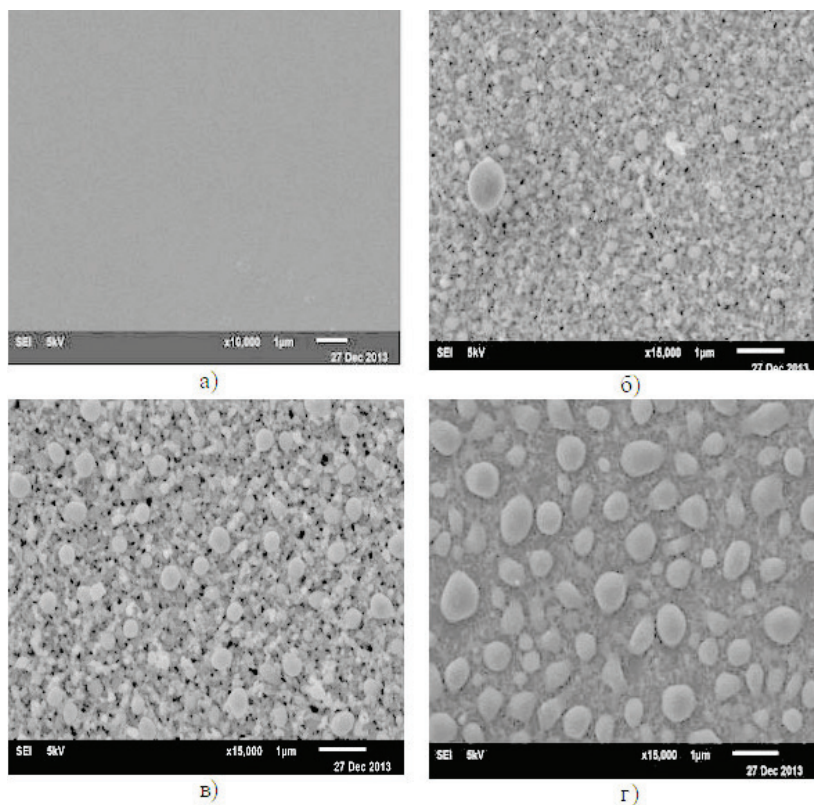


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности пористого кремния до и а) после облучения. МИП: б) одним, в) тремя и г) пятью импульсами

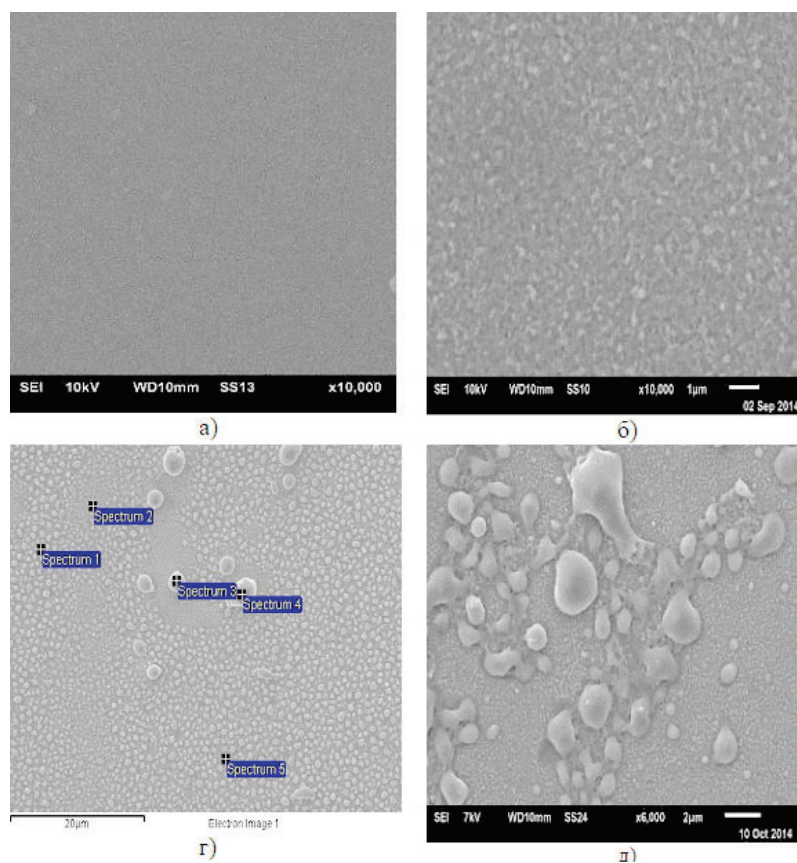


Рис. 2. РЭМ изображение поверхности нанокompозита  $\text{por-Si/SnO}_x$  до и а) после облучения. МИП: б) одним, в) тремя и г) пятью импульсами

зопристого кремния. Вследствие облучения одним импульсом МИП формируется развитый рельеф за счёт образования округлых оплавленных частиц размером от 30 до 500 нм. При этом наиболее характерные частицы имеют размер до 250 нм (рис. 1б). Образование таких частиц связано, по-видимому, с оплавлением кристаллитов пористого кремния. В результате однократного воздействия МИП на поверхность пористого кремния происходит также увеличение диаметров пор до 30–100 нм, в то время как в исходном состоянии характерный размер пор составлял 10–20 нм. После воздействия трех импульсов МИП на поверхности мезопористого кремния наблюдается увеличение количества округлых частиц с большим диаметром (300–500 нм) (рис. 1в). При этом также присутствуют частицы 50–200 нм. Диаметры пор тоже увеличились до 50–200 нм. Эти изменения связаны с процессами точечного расплава и кристаллизации поверхности мезопористого кремния.

Облучение пятью импульсами приводит к объединению кристаллитов с образованием частиц размерами от 200–750 нм (рис. 1г). Форма частиц свидетельствует о том, что происходит слияние соседних капель кремния, после расплава частиц меньшего диаметра, с последующей их кристаллизацией.

У исходного нанокompозита  $\text{por-Si/SnO}_x$  пленка оксида олова, по данным РЭМ (рис. 2а) и рентгеновского, достаточно равномерно распределена по поверхности, полностью повторяя рельеф мезопористого кремния. Данные энергодисперсионного анализа (ЭДА) (табл. 1) свидетельствуют о достаточно равномерном распределении пленки олова по поверхности образца. После облучения одним

импульсом поверхность композита стала существенно рельефней (рис. 2б).

По данным ЭДА наблюдается (табл. 1) уменьшение концентрации кислорода в образце, а также отсутствие олова после облучения, что свидетельствует об удалении существенной части пленки олова с поверхности композита. При этом говорить о полном удалении олова вследствие радиационного воздействия нельзя, так как результаты ЭДА отражают данные, усреднённые на единицы микрометров толщины пленки, а оставшееся олово присутствует лишь в тонком (не более нескольких десятков нанометров) поверхностном слое. Облучение тремя импульсами приводит к формированию на поверхности частиц округлой формы большего размера — от 500 нм до 3 мкм (рис. 2в). При этом также присутствуют частицы 50–200 нм. Диаметр пор также составляет 30–50 нм. После пяти импульсов МИП на поверхности композита частицы сливаются, образуя островки неправильной формы (рис. 2г). На поверхности наблюдаются два типа частиц: микрочастицы размером 2–5 мкм; наночастицы размером 50–200 нм. Диаметр пор с увеличением количества импульсов практически не меняется и находится в пределах 30–150 нм.

Результаты исследования влияния кратности облучения МИП на морфологию мезопористого кремния и нанокompозитов  $\text{por-Si/SnO}_x$  показали, что наилучшим режимом в обоих случаях является однократное радиационное воздействие. Такое модифицирование характеризуется более высокой дисперсностью кристаллитов  $\text{por-Si}$  и  $\text{SnO}_x$  и, соответственно, большей удельной площадью поверхности, а также однородностью состава и структуры поверхности.

Данные ЭДА анализа по точкам поверхности нанокompозита  $\text{por-Si/SnO}_x$  после облучения МИП

Номер точки — спектра (Spectrum)	Количество импульсов МИП	O, ат. %	Si, ат. %	C, ат. %	Sn, ат. %
Spectrum 1	—	17,17	77,81		4,25
Spectrum 2	—	17,62	77,49		4,29
Spectrum 3	—	17,89	76,75		4,24
Spectrum 4	—	17,65	77,39		4,25
Spectrum 5	—	17,90	76,62		4,22
Spectrum 1	1	7,91	86,09	6,00	
Spectrum 2	1	7,98	86,65	5,37	
Spectrum 3	1	7,71	86,56	5,74	
Spectrum 4	1	8,05	86,35	5,59	
Spectrum 5	1	7,97	85,91	6,13	
Spectrum 6	1	7,57	86,37	6,06	
Spectrum 1	3	4,82	89,67	5,51	
Spectrum 2	3	5,51	88,50	6,00	
Spectrum 3	3	5,91	89,01	5,08	
Spectrum 4	3	3,16	93,03	3,80	
Spectrum 5	3	5,45	89,77	4,78	
Spectrum 1	5	4,63	89,45	5,92	
Spectrum 2	5	5,09	88,97	5,94	
Spectrum 3	5	4,52	88,80	6,68	
Spectrum 4	5	4,33	88,99	6,68	
Spectrum 5	5	4,97	88,68	6,35	

Исследовано влияние процессов адсорбции-десорбции газов (диоксида азота) на электрическую проводимость образцов мезопористого кремния, а также композитов  $\text{por-Si/SnO}_x$  в исходном состоянии и подвергнутые облучению одним импульсом МИП. Также был исследован процесс деградация газовой чувствительности сформированных структур к  $\text{NO}_2$  с течением времени (рис. 1–6). Результаты показали, что тестируемые структуры пористого кремния и композитов, как исходные, так и облученные, обладают чувствительностью к диоксиду азота (рис. 1–5). При этом величина сопротивления, как для пористого кремния, так и для композитов, после облучения становится меньше. Это может быть связано с общим уменьшением толщины исследуемых слоёв вследствие инициированных МИП процессов испарения и распыления, а также и с радиационно-стимулированными структурными изменениями. Анализ изменения чувствительности тестовых структур от времени (рис. 1–6) показал, что больше всего снижается чувствительность исходного (без облучения)  $\text{por-Si}$ , у которого она через 6 месяцев практически исчезает. Облученный  $\text{por-Si}$  в первые 3 месяца быстрее других образцов теряет способность хорошо чувствовать  $\text{NO}_2$ , но спустя еще 3 месяца его чувствительность остаётся без измене-

ния. Это свидетельствует о том, что облучение одним импульсом создает более стабильную структуру, чем у исходного пористого кремния.

Композит  $\text{por-Si/SnO}_x$  обладает меньшей чувствительностью к  $\text{NO}_2$ , но и практически не деградирует за исследуемый период времени. Самым перспективным из всех образцов является композит  $\text{por-Si/SnO}_x$ , облученный МИП. Он обладает хорошей газовой чувствительностью после создания и со временем меньше всех подвержен старению, являясь, таким образом, самым стабильным (рис. 6).

**Заключение.** В результате проведённых работ с помощью воздействия МИП с различной кратностью облучения сформированы слои модифицированного пористого кремния и нанокompозита на основе  $\text{por-Si}$  и оксида олова. Проанализированы закономерности морфологии поверхностных слоёв  $\text{por-Si}$  и композитов  $\text{por-Si/SnO}_x$ . Установлено, что наиболее рациональным для обоих видов структур является однократное воздействие МИП. Для такого модифицирования характерна более высокая дисперсность кристаллитов  $\text{por-Si}$  и  $\text{SnO}_x$  и, соответственно, большая удельная площадь поверхности, а также однородность состава и структуры поверхности.

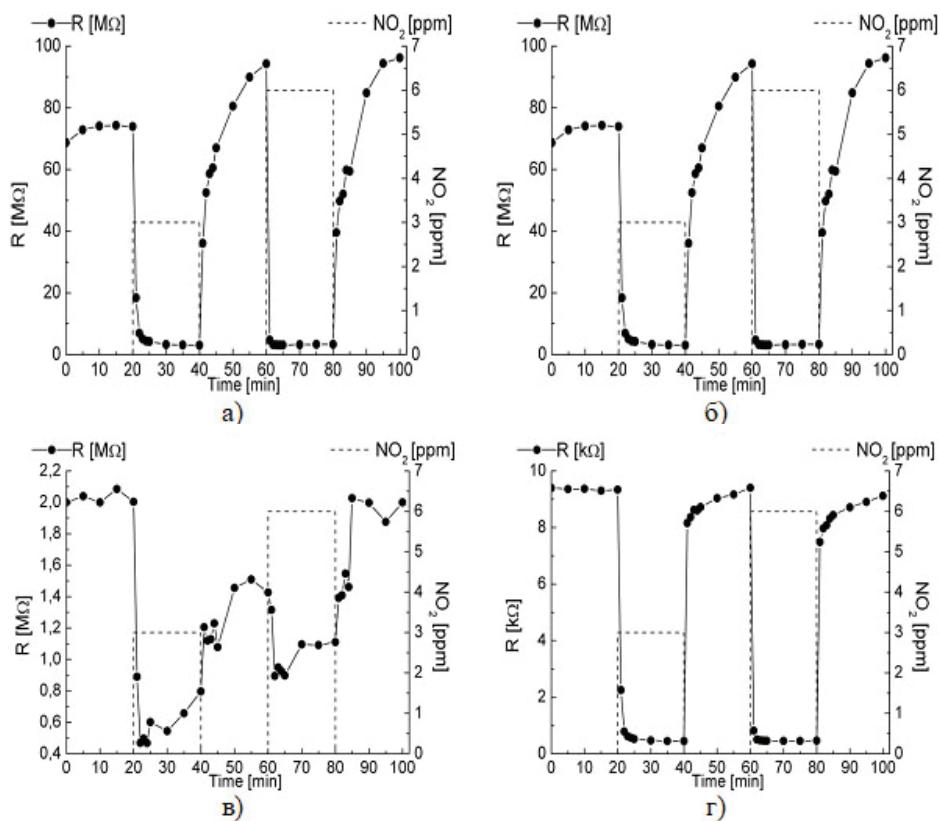


Рис. 3. Кинетика изменения сопротивления при экспозиции в  $\text{NO}_2$  при температуре 300 К после создания деля: а)  $\text{por-Si}$ ; б)  $\text{por-Si}$ , облученный МИП; в)  $\text{por-Si/SnO}_x$ ; г)  $\text{por-Si/SnO}_x$ , облученный МИП

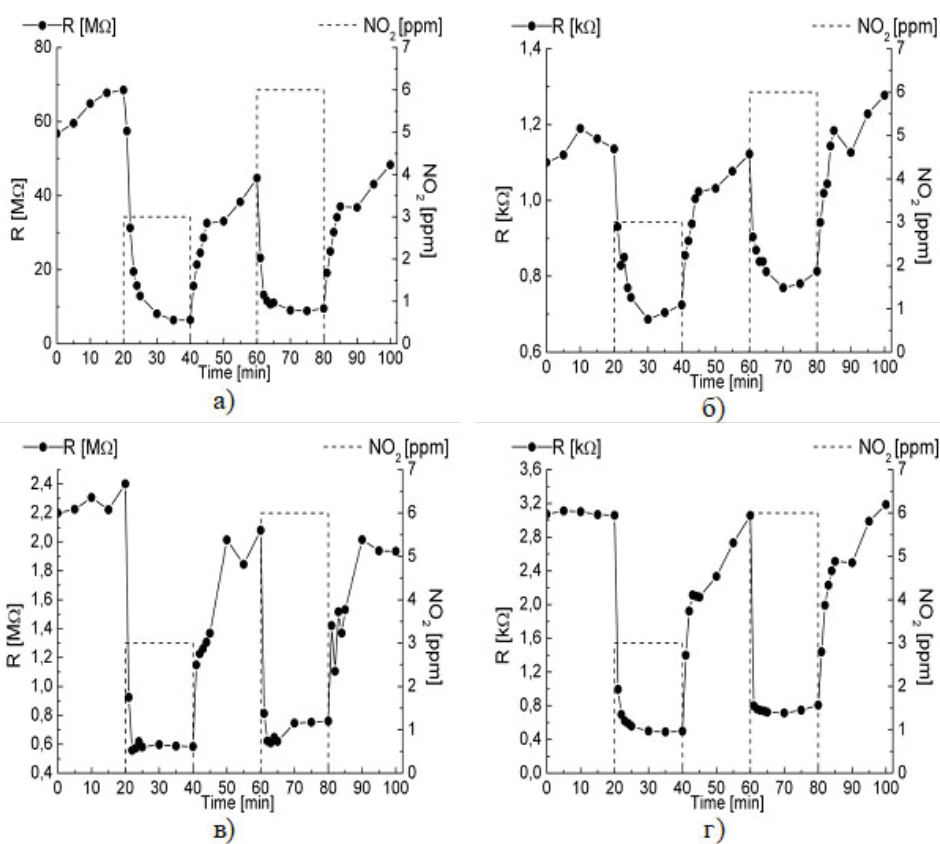


Рис. 4. Кинетика изменения сопротивления при экспозиции в  $\text{NO}_2$  при температуре 300 К после 3-х месяцев хранения деля: а)  $\text{por-Si}$ ; б)  $\text{por-Si}$ , облученный МИП; в)  $\text{por-Si/SnO}_x$ ; г)  $\text{por-Si/SnO}_x$ , облученный МИП

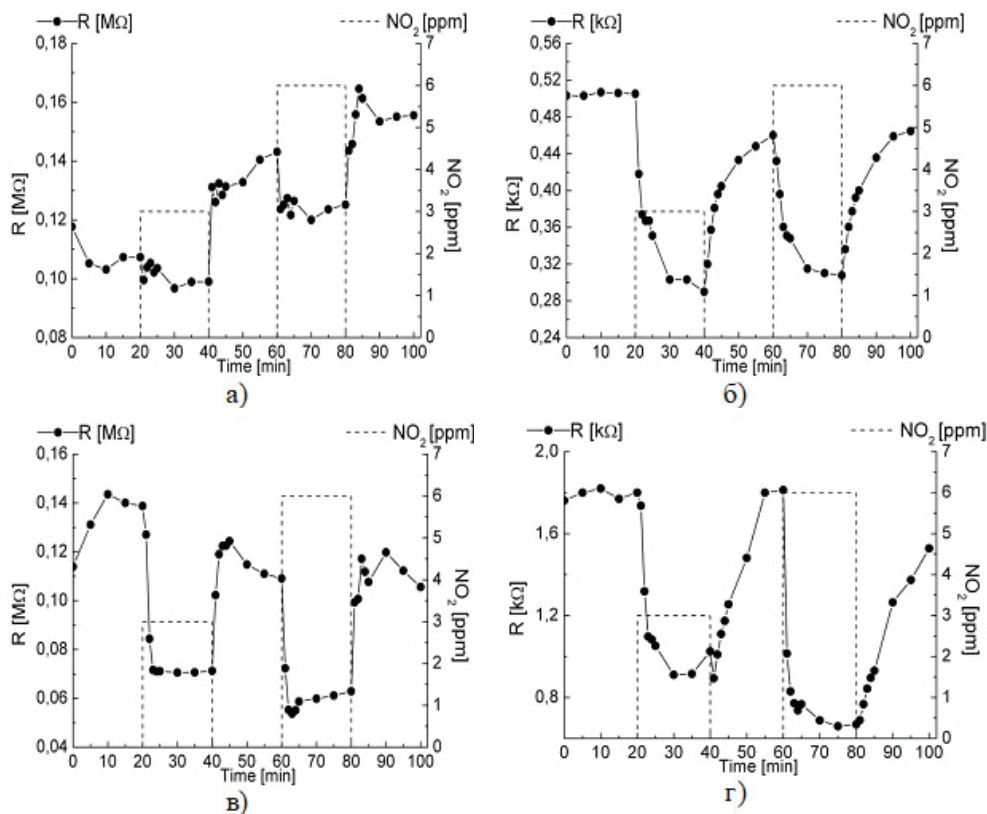


Рис. 5. Кинетика изменения сопротивления при экспозиции в  $\text{NO}_2$  при температуре 300К после 6 месяцев хранения для: а) por-Si; б) por-Si, облученный МИП; в) por-Si/SnO<sub>x</sub>; г) por-Si/SnO<sub>x</sub>, облученный МИП

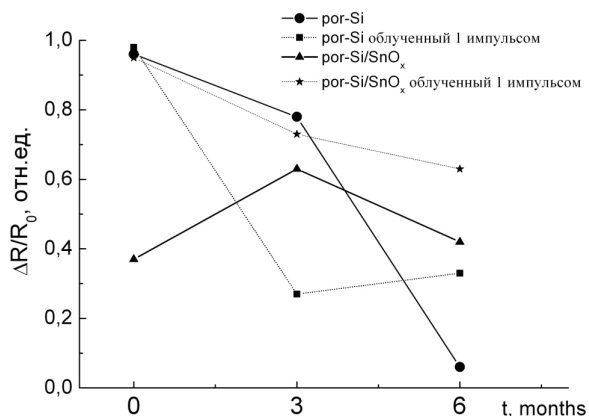


Рис. 6. Зависимость изменения сопротивления тестовых структур от времени к 6 ppm  $\text{NO}_2$

Исследовано влияние процессов адсорбции-десорбции диоксида азота на электрическую проводимость образцов мезопористого кремния и композитов por-Si/SnO<sub>x</sub> в исходном состоянии и облученных одним импульсом МИП.

Помимо этого была проанализирована деградация газовой чувствительности данных структур после 3 и 6 месяцев. Установлено, что как исходные, так и облученные структуры пористого кремния и композитов por-Si/SnO<sub>x</sub> обладают чувствительностью к диоксиду азота при комнатной температуре. Анализ деградации газовой чувствительности показал, что наиболее перспективной из всех тестируемых структур является композит por-Si/SnO<sub>x</sub>, облученный одним импульсом МИП. Данная структура обладает наилучшей газовой чувствительностью

после создания и со временем меньше всех подвержена старению, являясь, таким образом, самой стабильной.

### Благодарности

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).

Авторы выражают благодарность Князеву Егору Владимировичу, Ивлеву Константину Евгеньевичу за подготовку образцов и предоставление ряда экспериментальных данных.

### Библиографический список

- Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers // Applied Physics Letters. 1990. Vol. 57 (10). P. 1046–1048. DOI: 10.1063/1.103561.
- Сивков В. Н., Ломов А. А., Васильев А. Л. [и др.]. Рентгеновские и синхротронные исследования пористого кремния // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 8. С. 1048–1054.
- Болотов В. В., Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворознюк С. Н., Росликов В. Е. [и др.]. Получение слоев нанокompозита por-Si/SnO<sub>x</sub> для газовых микро- и наносенсоров // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, вып. 5. С. 702–707.
- Saha N. Porous silicon sensors- elusive and erudite // International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. 2008. Vol. 1. P. 34–56. DOI: 10.21307/ijssis-2017-277.
- 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. DOI: 10.1063/1.1819517.

6. Gaburro Z., Oton C. J., Pavesi L. [et al.]. Opposite effects of  $\text{NO}_2$  on electrical injection in porous silicon gas sensors // *Applied Physics Letters*. 2004. Vol. 84. P. 4388. DOI: 10.1063/1.1757025.

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

8. Поворознюк 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.

9. 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.

10. Болотов В. В., Ковивчак В. С., Корепанов А. А., Князев Е. В., Несов С. Н. [и др.] Формирование нанокompозита por-Si/SnO<sub>x</sub> при воздействии мощных ионных пучков наносекундной длительности // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011. № 12. С. 64–68.

11. Болотов В. В., Князев Е. В., Ковивчак В. С., Корепанов А. А., Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворознюк С. Н. Оже- и РФЭС исследования нанокompозита por-Si/SnO<sub>x</sub> сформированного с использованием мощного ионного пучка наносекундной длительности // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 1. С. 66–70.

12. Болотов В. В., Ивлев К. Е., Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворознюк С. Н. Окисление поверхности пористо-

го кремния при воздействии импульсного ионного пучка: исследования методами XPS и XANES // *Физика твёрдого тела*. 2014. Т. 56, вып. 9. С. 1834–1838.

**ПОВОРОЗНЮК Сергей Николаевич**, кандидат технических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 2805-9830

AuthorID (РИНЦ): 33013

AuthorID (SCOPUS): 57192694672

**РОСЛИКОВ Вячеслав Евгеньевич**, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6053-9926

AuthorID (РИНЦ): 928846

Адрес для переписки: povorozn@mail.ru

#### Для цитирования

Поворознюк С. Н., Росликов В. Е. Морфология и газовая чувствительность нанокompозитов на основе пористого кремния и оксида олова, сформированных с использованием импульсных ионных пучков наносекундной длительности // *Омский научный вестник*. 2020. № 3 (171). С. 99–105. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-99-105.

Статья поступила в редакцию 17.04.2020 г.

© С. Н. Поворознюк, В. Е. Росликов