

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Кононина Анастасия Владимировна

**Модификация свойств пористого кремния при помощи
ионных пучков**

1.3.5 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре физической электроники физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор

Черныш Владимир Савельевич

кандидат физико-математических наук

Шемухин Андрей Александрович

Официальные оппоненты:

Борисов Анатолий Михайлович,

доктор физико-математических наук,

профессор, профессор кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов», МАИ, Москва.

Леньшин Александр Сергеевич,

доктор физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник, совместная учебно-научная лаборатория физики наногетероструктур и полупроводниковых материалов ВГУ, ФТИ им. А.Ф. Иоффе и СПБАУ РАН им. Ж.И. Алферова, ВГУ, Воронеж

Крупенин Владимир Александрович,

Доктор физико-математических наук,

Ведущий научный сотрудник лаборатории "Криоэлектроника" Кафедра физики полупроводников и криоэлектроники, Физический факультет МГУ, Москва

Защита диссертации состоится «10» ноября 2022 г. в 15-30 на заседании диссертационного совета МГУ.013.7 (МГУ.01.12) Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2, Физический факультет МГУ, ауд. ____.

E-mail: igorkartashov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»:

<https://istina.msu.ru/dissertations/496099488/>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н.



И.Н.Карташов

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Материалы, созданные на основе кремния, активно используются в приложениях фотоники, электроники и биомедицины. Например, благодаря большой площади внутренней поверхности, хорошей биологической совместимости, собственной фотолюминесценции и простоте изготовления [1] пористый кремний является перспективным материалом для производства биосенсоров. Кроме того, он полностью разлагается в организме человека до безвредной кремниевой кислоты, что в совокупности с перечисленными выше свойствами, делает пористый кремний отличным материалом для контейнеров для адресной доставки лекарств. Данный материал обладает низкой отражательной способностью, что делает его сильным конкурентом монокристаллическому кремнию при производстве солнечных батарей. В работе [2] показано, что слой пористого кремния может эффективно использоваться в качестве анода в литий-ионных батареях. Представленное устройство обладало высокой ёмкостью, хорошей кулоновской эффективностью и сравнительно высоким сроком службы. В работе [3] предлагается использовать пористый кремний в качестве контейнера для хранения водорода, который сейчас активно исследуется, как альтернативный вид топлива. Также пористый кремний может быть использован при производстве белых светодиодов [4].

Дальнейшее развитие кремниевой нанотехнологии в электронике и биомедицинских приложениях требует развития методов контроля и модификации физических свойств, наноструктур, с высокой точностью и повторяемостью. Одним из ведущих методов создания и модификации электронных компонент является метод ионной имплантации. Использование ионных пучков позволяет с высокой точностью изменять состав и структуру вещества. Дефекты, образующиеся при ионном облучении, изменяют электронные свойства материалов, влияют на поглощение света веществом,

люминесценцию, парамагнитные свойства, на перенос и разделение носителей заряда

Процессы дефектообразования и аморфизации под действием ионных пучков в массивном монокристаллическом кремнии хорошо изучены и объяснены. Этим вопросам посвящено множество научных статей и монографий [5, 6].

Механизмы взаимодействия ионного пучка с наноразмерными материалами значительно отличаются от случая массивных структур [6]. Это вызвано наличием развитой поверхности и резкой границы раздела в случае наноструктурированных материалов, а также проявлением наноразмерных эффектов. Поскольку в случае наноструктур могут проявляться низкоразмерные эффекты, и присутствует резкая граница раздела, их свойства (радиационная стойкость, профили распределения дефектов и примесей, магнитные свойства) после облучения могут значительно отличаться от свойств массивных образцов, чем и обусловлена научная значимость данной работы.

В данной работе ионное облучение использовалось для модификации поверхности и внутренней структуры исследуемых объектов. Исследованы закономерности влияния параметров облучения на оптические и магнитные свойства образцов.

Объектом исследования являются плёнки мезопористого и макропористого кремния, подвергшиеся ионному облучению.

Предметом исследования является дефектообразование в плёнках пористого кремния при ионном облучении и влияние ионного облучения на фотолюминесценцию и концентрацию парамагнитных центров в пористом кремнии.

Целью диссертационной работы является изучение механизмов дефектообразования в пористом кремнии и сравнение полученных результатов со случаем монокристаллического кремния и исследование влияния ионного облучения на оптические и магнитные свойства пористого

кремния для повышения эффективности применяемых процессов обработки указанных материалов ионными пучками для управляемой модификации их свойств.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Разработка методов анализа для исследования структуры и состава пористого кремния, динамики накопления дефектов на основе методов резерфордского обратного рассеяния и комбинационного рассеяния света.
- Исследование процессов дефектообразования, вызванных ионным облучением, в пористом кремнии.
- Изучение зависимости спектров фотолюминесценции пористого кремния, подвергнутого ионному облучению от параметров облучения и выявление механизмов. А также определение влияния ионного облучения на стабильность фотолюминесценции пористого кремния.
- Исследование влияния параметров облучения на динамику и механизмы образования парамагнитных центров в пористом и монокристаллическом кремнии.

Методология диссертационного исследования:

В работе получены данные о влиянии ионного облучения на структуру и свойства пористого кремния.

Ионное облучение проводилось на экспериментальном тракте ускорительного комплекса HVEE-500. Для анализа состава и структуры пористых образцов до и после облучения использовались следующие методы: резерфордское обратное рассеяние в сочетании с каналированием, комбинационное рассеяние света, фотолюминесцентная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, получены спектры ЭПР (электронный парамагнитный резонанс).

Моделирование профилей ионно-индуцированных дефектов было проведено при помощи возможностей программного пакета SRIM 2013 (The

Stopping and Range of Ions in Matter) с применением кулоновского ион-атомного потенциала взаимодействия Зиглера-Биршака-Литтмарка.

Разработан метод позволяющий определять состав и расположение примесей по глубине, а так же исследовать однородность структуры пористого кремния. Разработан метод для оценки толщины слоя пористого кремния, дающего вклад в люминесцентный сигнал.

Научная новизна работы:

- Детально исследован процесс образования дефектов, вызванных ионным облучением, в пористом кремнии. Показано, что аморфизация в пористом кремнии происходит при бóльших концентрациях ионно-индуцированных дефектов, чем в монокристаллическом.
- С помощью ионного облучения подтверждено наличие двух компонент с максимумами на 550 нм и 630 нм, ответственных за фотолюминесценцию в пористом кремнии в диапазоне длин вол 500-700 нм.
- Предложен метод оценки толщины люминесцирующего слоя по анализу пика фотолюминесценции, отвечающего за дефекты.
- Обнаружено, что при одинаковых значениях смещения на атом (дра) концентрация парамагнитных центров в пористом кремнии значительно (на порядок) превосходит то же значение в монокристаллическом.
- С помощью ЭПР показано, что с ростом числа смещений на атом происходит изменение скорости образования парамагнитных центров. При значениях ниже 50 дра концентрация парамагнитных центров резко возрастает с ростом ионного флюенса, при больших дра наблюдается уменьшение скорости образования дефектов в пористом кремнии и переход в режим насыщения.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Влияние ионного облучения на механизмы дефектообразования в массивном монокристаллическом кремнии хорошо изучены, в отличие от наноструктурированных материалов. В работе было проведено исследование дефектообразования в пористом кремнии. Полученные результаты важны для разработки и развития моделей взаимодействия заряженных частиц с наноструктурами и дефектообразования в наноструктурированных материалах. В частности, полученные результаты могут быть использованы для уточнения и распространения ион-атомного потенциала взаимодействия Зиглера-Биршака-Литтмарка и модели расчёта количества смещений на атом Норгетта, Робинсона и Торренса, являющихся общепризнанными, на случай наноструктур.

Показано, что ионная имплантация является эффективным методом для модификации свойств пористого кремния. Изучение механизмов влияния ионного облучения на фотолюминесценцию позволит предсказуемо и более эффективно модифицировать структуру для изменения её фотолюминесцентных свойств, что является принципиальным вопросом при производстве биосенсоров и светодиодов. А улучшение стабильности пористого кремния позволит значительно увеличить точность работы и срок службы.

На сегодняшний день магнитные свойства наночастиц представляют интерес в связи с потенциалом их использования в биомедицинских приложениях, причем особое внимание уделяется кремниевым наночастицам, которые являются биосовместимыми и биоразлагаемыми. Увеличение числа парамагнитных центров в пористом кремнии на несколько порядков после ионного облучения делает этот материал перспективным для использования в качестве контрастов для МРТ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Аморфизация в пористом кремнии происходит при бóльших флюенсах, чем в монокристаллическом. При значениях смещения на атом выше 1 в плёнке монокристаллического кремния происходит значительное

разрушение структуры решетки, в то же время в пористом кремнии наблюдается интенсивный пик, характерный для кристаллической фазы.

2. Облучение ионами гелия с флюенсами от $5 \cdot 10^{15}$ до $4 \cdot 10^{16}$ см⁻² приводит к уменьшению размеров нанокристаллов с 8,5 нм до 4,4 нм в пористом кремнии.
3. Спектр фотолюминесценции пористого кремния состоит из нескольких компонент. Фотолюминесценция с максимумом на длине волны 550 нм вызвана ионно-индуцированными дефектами. Причиной фотолюминесценции с максимумом на длине волны около 630 нм является присутствие на развитой поверхности пористого кремния кислородных соединений.
4. При значениях смещений на атом от 0 до 50 концентрация парамагнитных центров резко возрастает от 10^{15} см⁻³ до $40 \cdot 10^{19}$ см⁻³. При больших значениях числа смещений на атом скорость роста числа парамагнитных центров с ростом ионного флюенса снижается и переходит в режим насыщения. Число парамагнитных центров в пористом кремнии в 3 - 25 раз больше, чем в монокристаллическом кремнии при одних и тех же параметрах смещения на атом.

Достоверность результатов:

Достоверность результатов обеспечивается отсутствием противоречий с другими имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными по тематике диссертации в тех случаях, когда такие данные имеются. В работе использовались современные методики анализа с высоким разрешением по глубине и элементному составу, молекулярному строению вещества.

Апробация результатов:

Основные результаты диссертации были доложены на 9 конференциях – 6 международных и 3 всероссийских:

- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», г. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021

- VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых учёных, г. Санкт-Петербург, Россия, 14-16 мая 2020;
- XX Межвузовская научная школа молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», г. Москва, Россия, 25-26 ноября 2019;
- 24th International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-2019), г. Москва, Россия, 19-23 августа 2019
- VII Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико–химические основы ионной имплантации», г. Нижний Новгород, Россия, 7-9 ноября 2018;
- XV Международная научная конференция "Молодежь в науке – 2.0'18", г. Минск, Беларусь, 20 октября – 1 ноября 2018;
- X Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных «Диагностика наноматериалов и наноструктур», г. Рязань, Россия, 1-6 октября 2018;
- XLVIII Международная Тулиновская Конференция по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами, г. Москва, Россия, 29-31 мая 2018;
- 28th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-28), г. Кан, Франция, 2-6 июля 2018.

Публикации:

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 печатных работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора в получение результатов:

Личный вклад автора в изложенные в диссертации результаты заключается в постановке задачи, анализе и интерпретации результатов.

Ионная имплантация, исследование образцов методом РОР, получение ИК спектров и СЭМ изображений проведены при непосредственном участии автора. Исследование образцов методами комбинационного рассеяния и фотолюминесценции и последующие анализ и интерпретация всех полученных результатов проведены лично автором.

Формулировка цели и задач работы, обсуждение результатов проведены совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций и докладов выполнена лично автором, либо при его активном участии.

Структура и объём диссертации:

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, в первой из которых представлен обзор литературы по теме диссертации, во второй представлены методики экспериментов, в третьей представлены экспериментальные результаты исследования дефектообразования в пористом кремнии, а в четвёртой – результаты исследования влияния ионного облучения на спектр фотолюминесценции и концентрацию парамагнитных центров в пористом кремнии. Общий объём диссертации 115 страниц печатного текста, включающих 39 рисунков и 2 таблицы. Библиография содержит 193 наименования.

Содержание диссертации

Во введении обосновывается актуальность темы данной работы, описана степень разработанности данной темы, приводятся цели и задачи диссертационного исследования, объект и предмет исследования, показана новизна работы, её теоретическая и практическая значимость, приведена методология исследования. Во введении излагаются положения, выносимые на защиту, сведения об апробации результатов и личный вклад автора.

В главе 1 представлен литературный обзор, посвящённый теме диссертационного исследования. Рассматриваются перспективы исследования и модификации пористого кремния, его возможные применения. Приводятся отличия наноструктурированных материалов от

монокристаллических. Подробно описывается материал, называемый пористым кремнием, его состав и структура.

Приводятся теоретические сведения об основных механизмах фотолюминесценции в полупроводниках и об электронном парамагнитном резонансе. Рассматриваются экситонный механизм, межзонная фотолюминесценция, излучательная рекомбинация на мелких уровнях и донорно-акцепторных парах. Приводятся результаты исследования механизмов фотолюминесценции в пористом кремнии, подчёркивается отсутствие систематического изучения и согласия в результатах исследований. Перечисляются трудности, возникающие при изучении явления фотолюминесценции в пористом кремнии.

Излагаются основные понятия и теории, описывающие взаимодействие ионов с веществом, рассказывается об образовании радиационных дефектов. Приводятся экспериментальные данные об эффективности ионного облучения, как метода модификации свойств пористого кремния.

В главе 2 [A5] приводится методика получения пористого кремния, описываются подходы и методы, использованные при проведении представленного исследования.

Ионная имплантация была проведена на базе ускорителя ионов на энергии до 500 кэВ совместной лаборатории физического факультета, НИИЯФ МГУ и ОАО «Тензор».

Исследование образцов было проведено методами резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием, сканирующей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции, инфракрасной спектроскопии и ЭПР спектроскопии.

Для сравнения накопления дефектов при различных параметрах облучения ионные флюенсы приведены не только в см^{-2} , но и в единицах дра . Единицы измерения дозы дра (displacements per atom, число смещений на атом) являются универсальными. Использование этого подхода позволяет сравнивать процессы дефектообразования, вызванные ионным облучением,

при различных энергиях, дозах (в см^{-2}) и массах налетающих частиц. Переход от доз в см^{-2} к фра осуществлялся в соответствии с [7].

Далее приводятся результаты исследования состава и структуры исходного пористого кремния до ионного облучения.

На рисунке 1 приведены спектры Резерфордского обратного рассеяния, полученные от монокристаллического и пористого кремния. Характер спектров говорит о том, что в результате травления кристаллическая структура кремния была сильно разрушена. На спектре, полученном от пористого кремния в режиме каналирования, присутствует отчётливый пик в районе 340 кэВ. Данный пик соответствует рассеянию от фтора. Пик в области 150-200 кэВ говорит о неоднородности процесса травления.

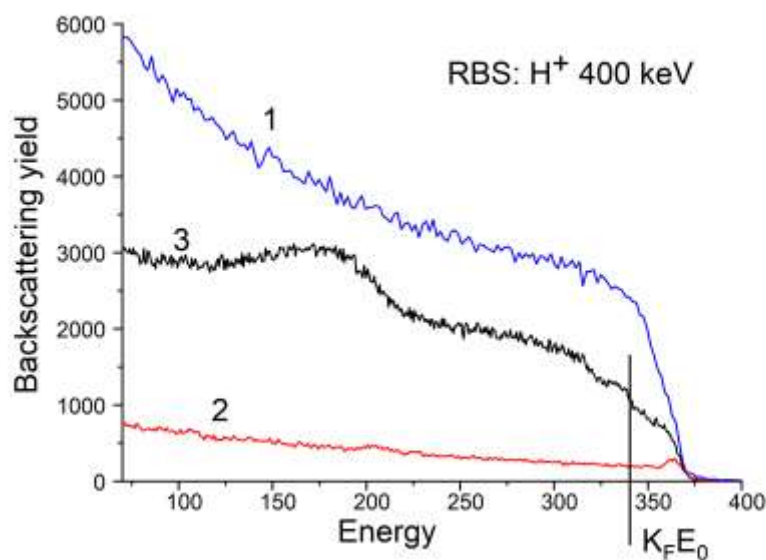


Рисунок 1. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов H^+ с энергией 400 кэВ для угла рассеяния 165° . Спектры кристаллического кремния: 1 — в направлении, не содержащем открытых каналов; 2 — в направлении каналирования. Спектры пористого кремния: 3 — в направлении каналирования.

Наличие фтора в структуре пористого кремния объясняется использованием при травлении плавиковой кислоты HF . Фтор, входящий в её состав, является токсичным. Для использования пористого кремния в медицинских целях необходимо удаление всех вредных примесей и

последующий контроль чистоты образца. Для удаления фтора были рассмотрены следующие методы: автоклавирование и окисление в атмосфере кислорода с последующим автоклавированием. Образцы пористого кремния до и после указанной обработки были исследованы при помощи метода резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием. В результате исследований было определено, что наиболее эффективным способом удаления фтора из структуры пористого кремния является автоклавирование без предварительного окисления в атмосфере кислорода.

Таким образом, впервые показано, что метод POP в сочетании с каналированием позволяет определять состав и расположение примесей по глубине, а также исследовать однородность структуры пористого кремния. При помощи метода POP в сочетании с каналированием показано, что образцы пористого кремния после травления содержат примесь фтора.

В главе 3 [A1, A3] приведены результаты исследования дефектообразования в пористом кремнии при ионном облучении и сравнение со случаем монокристаллического кремния. Для исследования дефектообразования в пористом кремнии использовался метод комбинационного рассеяния света. Данная методика является интегральной по объёму и не требует вакуумных условий для проведения измерений и значительных временных затрат, однако при этом позволяет получать информацию о структурных соединениях, присутствующих в образце.

В таблице 1 представлены параметры облучения.

Подложка	Тип и энергия иона	Флюенс	
		DPA	см ⁻²
с-Si	Si ⁺ , 200 кэВ	0.7	4·10 ¹⁴
		1.2	7·10 ¹⁴
		1.7	10 ¹⁵
р-Si	He ⁺ , 150 кэВ	0.25	5·10 ¹⁵
		0.5	10 ¹⁶
		1.0	2·10 ¹⁶
		2.0	4·10 ¹⁶

Таблица 1. Параметры ионного облучения

По соотношению пиков, соответствующих аморфной и кристаллическим фазам кремния, можно судить о степени аморфизации структуры. Спектры, полученные как от монокристаллического кремния, так и от пористого, состоят из узкого пика на 520 см^{-1} [8], соответствующего кристаллической фазе, и широкого пика в левой части спектра, который может быть суммой широкого пика от аморфного кремния около 480 см^{-1} [9] и двух пиков, соответствующих рассеянию на аморфном диоксиде кремния, расположенных примерно на 446 см^{-1} и 492 см^{-1} [10]. Уменьшение интенсивности пика на 520 см^{-1} при увеличении интенсивности группы пиков, соответствующих аморфной фазе, говорит о переходе от кристаллической к неупорядоченной структуре под воздействием ионных пучков.

В главе было показано, что монокристаллический кремний, облучённый ионами кремния с энергией 200 кэВ и флюенсом 10^{15} см^{-2} (1,7 дпа), полностью аморфизуется. В работе [6] дефектообразование в плёнках кремния на сапфире после облучения ионами Si^+ с энергией 200 кэВ исследовалось методом РОР. Было показано, что аморфизация плёнки происходит при флюенсе 10^{15} см^{-2} , что соответствует результату, полученному методом КРС.

Таким образом, показано, что метод комбинационного рассеяния света может применяться для оценки степени аморфизации структуры и исследования дефектообразования.

Использованный для исследования дефектообразования пористый кремний получен методом анодной поляризации в специальных электрохимических ячейках. Травление проводили в растворе $\text{HF}(49\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 1:1 при плотности тока 60 мА/см^2 .

Полученная после ионного облучения структура выглядит следующим образом: слой пористого кремния был сформирован на слое кристаллического кремния путем электрохимического травления, а слой,

модифицированный имплантированными ионами, сформирован под его поверхностью (рис. 2а).

Глубины травления кристаллического кремния и ионной модификации составили около 3 мкм и 1-2 мкм (в зависимости от энергии) соответственно (рис. 2б). Изображение исходной пористой структуры с большим увеличением показано на рис. 2в.

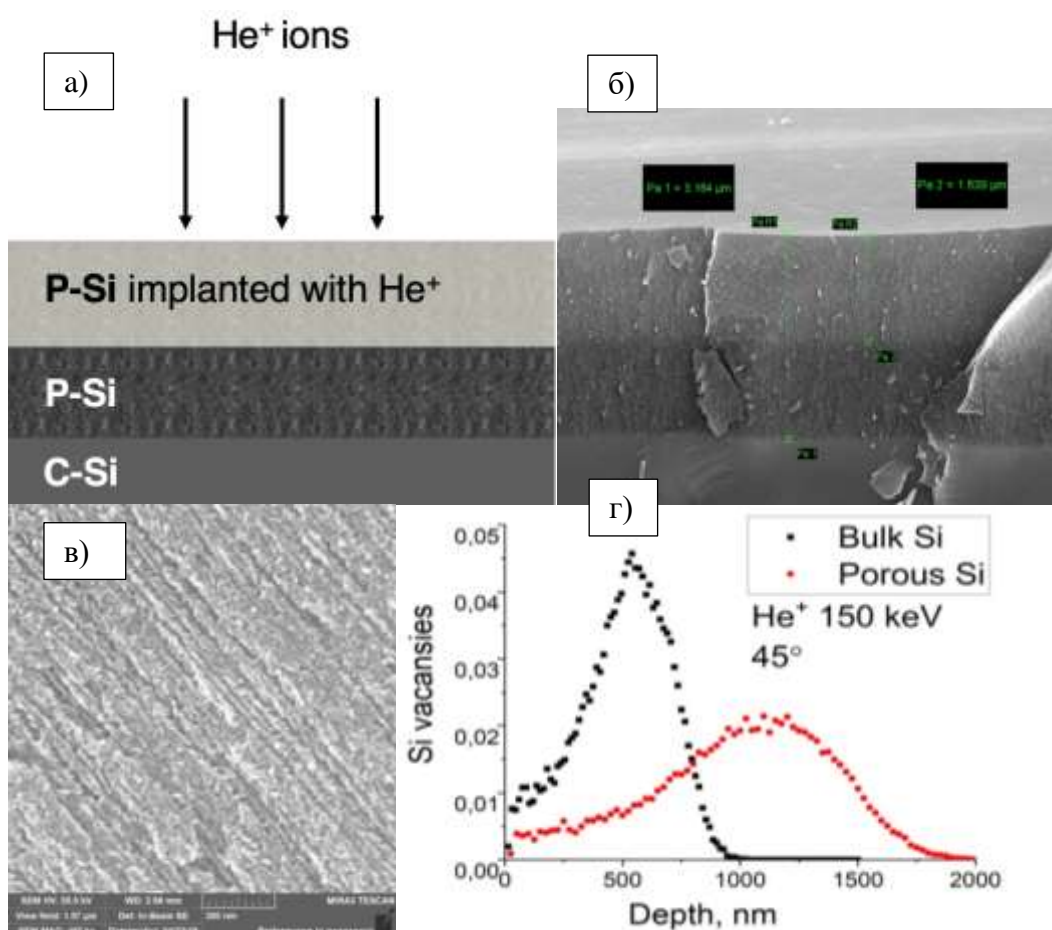


Рис. 2. а) Схематическое изображение синтезированной структуры; б) СЭМ-изображение облученной стороны образца; в) СЭМ-изображение сети пор; г) SRIM-профили вакансий в p-Si при облучении He^+ 150 кэВ

Облучение ионами He^+ под углом 45 градусов было проведено для смещения области образования дефектов ближе к поверхности образца, чтобы создать больше дефектов в более тонком слое. Расчет вакансий в программе SRIM показан на рис. 2г.

Спектры комбинационного рассеяния света от полученных образцов приведены на рисунке 3. С ростом флюенса снижается интенсивность пика,

соответствующего кристаллической фазе, и происходит смещение максимума в область меньших значений смещения КРС (Raman Shift). Смещение пика, соответствующего сигналу от кристаллической фазы кремния, может говорить о присутствии в структуре нанокристаллов, что приводит к ослаблению правил отбора по волновому числу. Увеличение смещения может объясняться разрушением нанокристаллов.

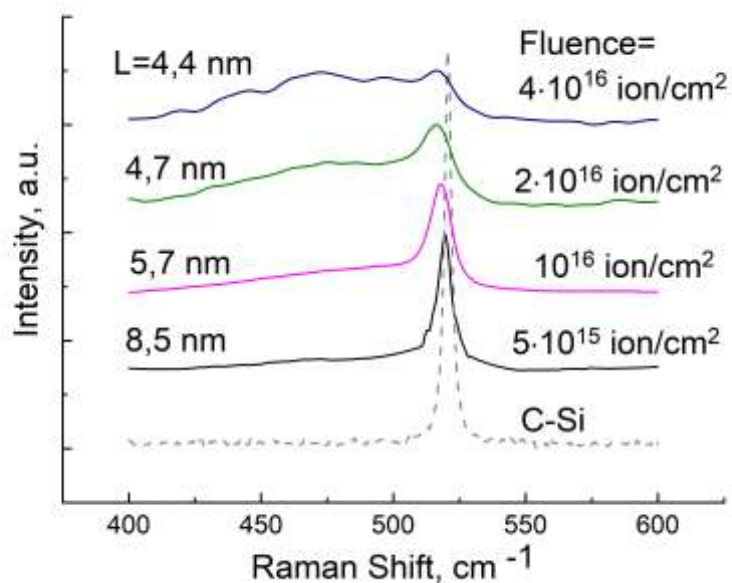


Рисунок 3. Спектры комбинационного рассеяния света, полученного от пленок пористого кремния после облучения ионами He^+ с энергией 150 кэВ.

Для оценки среднего диаметра нанокристалла было проведено сравнение линии комбинационного рассеяния первого порядка для оптического продольного фононного колебания с экспериментальным спектром. Для нанокристалла сферической формы эта линия согласно [11, 12] задаётся выражением:

$$I_{LO}(\omega) = \int_0^1 \frac{4\pi q^2 |c(0, \mathbf{q})|^2}{[\omega - \omega_{LO}(\mathbf{q})]^2 + [0.5\Gamma_c]^2} dq$$

где $|c(0, \mathbf{q})|^2 = \exp(-q^2 L^2 / 4a^2)$, волновой вектор \mathbf{q} выражен в единицах $2\pi/a$ ($a = 0.54$ нм), L диаметр кремниевого нанокристалла, $\omega_{LO}(\mathbf{q})$ – частота продольных оптических (LO) фононных колебаний вдоль направления [100] в кристалле, приведённая в единицах сдвига КРС (см^{-1}) и Γ_c – ширина на половине высоты пика кристаллического кремния ($5,5 \text{ см}^{-1}$).

Полученные данным способом значения средних размеров нанокристаллов приведены на рис. 3. Размер нанокристалла составил 8.0 нм при флюенсе $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, далее с ростом флюенса монотонно убывал и составил 4,4 нм при $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. С изменением флюенса на порядок размер нанокристалла уменьшился в 1,8 раза.

При значении числа смещений на атом 1,7 монокристаллический кремний полностью аморфизуется, в то же время спектр пористого кремния, подвергнутого облучению при значении параметра $d_{ра} 2$, содержит пик, относящийся к кристаллической фазе. Таким образом, показано, что аморфизация в пористом кремнии наступает при больших значениях $d_{ра}$, чем в монокристаллическом, что может быть связано с наличием нанокристаллов в пористой структуре.

В главе 4 [А2, А3, А4] приведены результаты исследования влияния ионного облучения на спектр фотолюминесценции пористого кремния и концентрацию парамагнитных центров в нём.

Для исследования природы фотолюминесценции и влияния на спектр фотолюминесценции была проведена имплантация ионов Ar^+ с энергиями от 100 до 400 кэВ и флюенсами от 10^{12} до 10^{14} см^{-2} в макропористый кремний. Используемый макропористый кремний имеет толщину стенок примерно 200 нм (рис. 4), что позволяет исключить влияние на ФЛ квантово-размерных эффектов, таких как квантовое ограничение. Аргон – это благородный газ, не образующий связей с кремнием или с его оксидом, при облучении ионами аргона создаются только ионно-индуцированные дефекты (например, пары Френкеля) и не образуются химические соединения, которые могут давать вклад в люминесценцию всей структуры.

Пленки макропористого кремния были получены методом анодного травления в специальных электрохимических ячейках с использованием в качестве анода кремниевой пластины p-Si (100), которая помещалась в стеклоуглеродный тигель. Травление производили в растворе $\text{HF}(25\%):\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 1:1 при плотности тока 10 мА/см^2 в течение 30 мин.

Получаемая таким способом структура представляет собой столбчатые поры со средним диаметром 2 мкм и толщиной монокристаллической стенки примерно 200 нм (рис. 4).

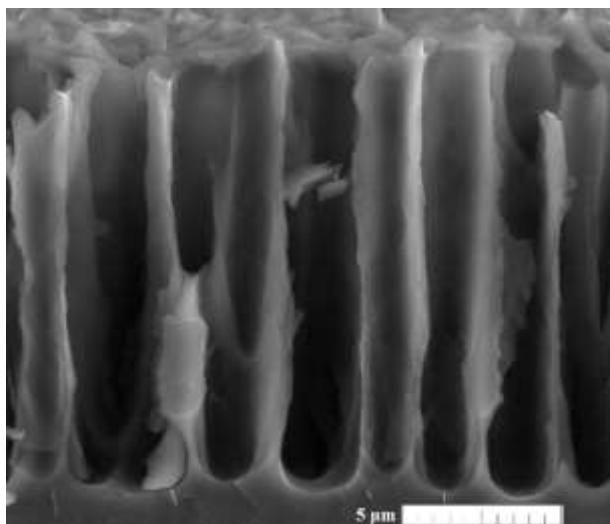


Рис. 4. Изображение скола плёнки пористого кремния на монокристалле кремния, полученное методом растровой электронной микроскопии.

Было изучено влияние энергии и флюенса облучения на фотолюминесценцию пористого кремния, проведено исследование стабильности фотолюминесценции пористого кремния.

Показано, что во всех случаях спектр фотолюминесценции состоит из трёх компонент с максимумами около 547 нм, 634 нм и 683 нм (см. рис. 5). Интенсивность пика с максимумом на длине волны 547 нм монотонно возрастает с ростом ионного флюенса. Данный пик может относиться к дефектам кремниевой матрицы или оксидного слоя, возникающим при ионной имплантации, концентрация которых возрастает с ростом флюенса.

Пик с максимумом на длине волны 683 нм, также не изменяет своего положения, для всех полученных образцов. При малых флюенсах его интенсивность слабо возрастает, а при дальнейшем росте флюенса снижается до значений, ниже исходного. Такое поведение может объясняться, например тем, что излучение на данной длине волны вызвано некоторым типом кислородного соединения.

В спектре ФЛ необлучённого образца преобладает пик с максимумом на 634 нм. С ростом дозы интенсивность этого пика снижается, а максимум сдвигается в сторону меньших длин волн и при флюенсе 10^{14} см⁻²

оказывается на длине волны 619 нм. ФЛ в рассматриваемом диапазоне длин волн может быть вызвана присутствием в структуре соединений кремния с водородом и кислородом. Сдвиг пика может объясняться изменением типа пассивации внутренней поверхности пористого кремния или изменением длины связи в люминесцентных центрах. Снижение интенсивности ФЛ может объясняться разрушением данных центров излучения и образованием на их месте центров безызлучательной рекомбинации [13].

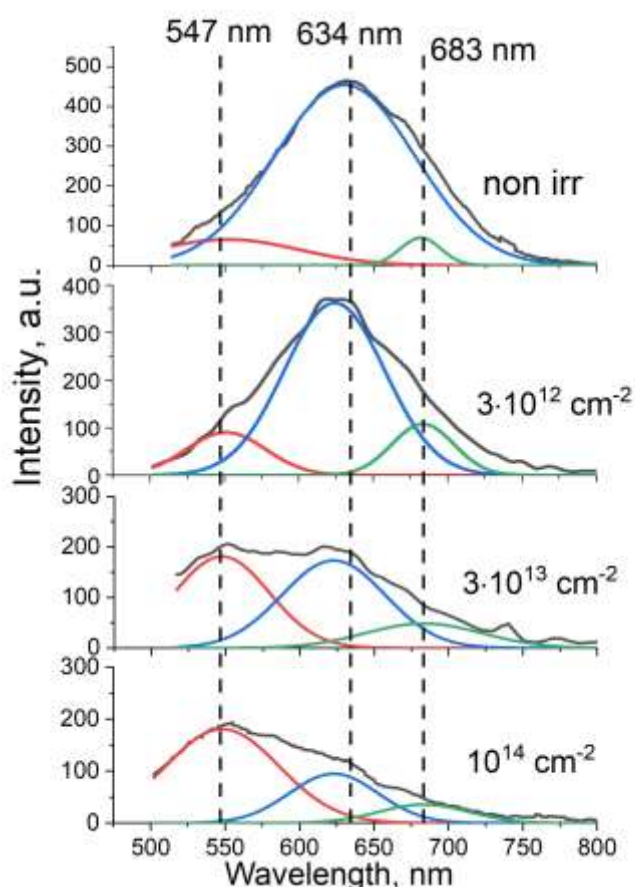


Рисунок 5. Спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсами $3 \cdot 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$

Исследование стабильности фотолюминесценции показало, что интенсивность ФЛ необлучённого образца через шесть месяцев экспонирования в атмосфере снизилась на 25%. Фотолюминесценция пористого кремния, облучённого ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсом $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, имеет тенденцию к восстановлению до уровней, соответствующих необлучённому образцу. Фотолюминесценция образца, облучённого с флюенсом $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, возрастает в 8 раз, что более чем в два

раза, превышает интенсивность пористого кремния сразу после травления. Экспонирование в атмосфере образца, облучённого с флюенсом 10^{14} см^{-2} , приводит к возрастанию интенсивности и разделению пика, относящегося к дефектам, на два.

Таким образом, показано, что фотолюминесценция пористого кремния определяется несколькими механизмами. Вклад в фотолюминесценцию дают дефекты в структуре пористого кремния и кислородные и водородные соединения, присутствующие на его развитой поверхности. Наглядно показано, что метод ионной имплантации может использоваться для модификации спектра фотолюминесценции пористого кремния.

Было проведено измерение концентрации парамагнитных центров в пористом и монокристаллическом кремнии до и после облучения ионами гелия и аргона. Зависимость концентрации парамагнитных центров от ионного флюенса представлена на рисунке 6. Видно, что ионное облучение приводит к возрастанию концентрации парамагнитных центров на несколько порядков (с 10^{15} см^{-3} до облучения до 10^{19} - 10^{21} см^{-3} после облучения ионами гелия и аргона в зависимости от флюенса).

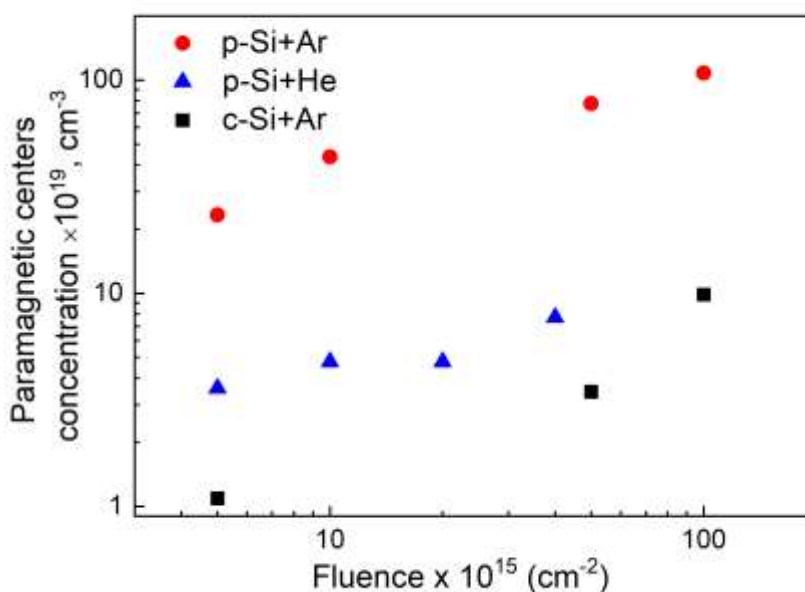


Рисунок 6. Зависимость числа парамагнитных центров в облученном кристаллическом и пористом кремнии при 150 keV He⁺ и 80 keV Ar⁺ от ионного флюенса

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в данной работе:

1. Впервые показано, что метод POP в сочетании с каналированием позволяет определять состав и расположение примесей по глубине, а также исследовать однородность структуры пористого кремния. При помощи метода POP в сочетании с каналированием показано, что образцы пористого кремния после травления содержат примесь фтора. Разработана методика на основе POP в сочетании с каналированием, позволяющая получать информацию о внутренней структуре и однородности пористого кремния, а также о присутствии и распределении примесей в пористом кремнии.
2. При близких параметрах смещений на атом 0,7 для монокристаллического и 0,5 для пористого кремния, облученных ионами кремния и гелия соответственно, наблюдается значительно различающаяся картина спектров КРС. Для пленки монокристаллического кремния 0,7 дпа достаточно для разрушения структуры решетки, а в пористом кремнии наблюдается интенсивный пик, характерный для кристаллической фазы, при значении 0,5 дпа, что может быть связано с наличием нанокристаллов в пористой структуре. Показано, что аморфизация в пористом кремнии происходит при больших флюенсах, чем в монокристаллическом.
3. Показано, что спектр фотолюминесценции пористого кремния состоит из двух компонент. Фотолюминесценция с максимумом на длине волны 550 нм вызвана ионно-индуцированными дефектами. Фотолюминесценция с максимумом на длине волны около 630 нм может объясняться присутствием на развитой поверхности пористого кремния кислородных соединений, являющихся люминесцентными центрами. Предложен метод оценки толщины люминесцирующего слоя по анализу пика фотолюминесценции отвечающего за дефекты.

4. Показано, что с течением времени происходит окисление ионно индуцированных дефектов, что приводит к возрастанию пика фотолюминесценции, относящегося к кислороду.
5. Обнаружено, что при одинаковых значениях смещения на атом (DPA) концентрация парамагнитных центров в пористом кремнии значительно (примерно на порядок) превосходит то же значение в монокристаллическом. С увеличением DPA наблюдается уменьшение скорости образования дефектов для пористого кремния. Наблюдаемое увеличение спиновой концентрации позволяет использовать ионное облучение для усиления парамагнитных свойств пористого кремния, что открывает возможность создания на его основе более эффективных контрастов для магнитно-резонансной томографии.

**Публикации автора по теме диссертации,
индексируемые Web of Science, Scopus, RSCI:**

- A1) «Особенности дефектообразования в наноструктурированном кремнии при ионном облучении» Кожемяко (Кононина) А.В., Евсеев А.П., Балакшин Ю.В., Шемухин А.А., ФТП, том 53, № 6, с. 810-815 (2019). (РИНЦ IF: 0,802) [«Features of defect formation in nanostructured silicon under ion irradiation» Kozhemiako (Kononina) A.V., Evseev A.P., Balakshin Yu V., Shemukhin A.A., Semiconductors, Vol. 53, No. 6, pp. 800–805 (2019) (WoS IF: 0,64)]
- A2) «Влияние параметров облучения ионами аргона на спектр фотолюминесценции пористого кремния» Кожемяко (Кононина) А.В., Евсеев А.П., Спивак Ю.М., Муратова Е.Н., Балакшин Ю.В., Назаров А.В., Шемухин А.А., Черныш В.С., ВМУ Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. № 5, с. 76-79 (2020) [«The Effect of Argon Ion Irradiation Parameters on the Photoluminescence Spectrum of Porous Silicon» Kozhemiako (Kononina) A.V., Evseev A.P., Spivak Yu M., Muratova E.N., Balakshin Yu V., Nazarov A.V., Shemukhin A.A., Chernysh V.S., Moscow University Physics Bulletin, Vol. 75, No. 5, pp. 465–468 (2020) (WoS IF: 0,225)]

A3) «Radiation-induced paramagnetic defects in porous silicon under He and Ar ion irradiation» Evseev A.P., Kozhemiako (Kononina) A.V., Kargina Yu V., Balakshin Yu V., Zvereva E.A., Chernysh V.S., Gongalsky M.B., Shemukhin A.A., Radiation Physics and Chemistry, Vol. 176 (2020) (WoS IF: 2.858)

A4) «Влияние энергии имплантации ионов Ar^+ на фотолюминесценцию пористого кремния» А. В. (Кононина) Кожемяко, А. А. Шемухин, А. В. Назаров, Ю. М. Спивак, Е. Н. Муратова, В. В. Черныш, ВМУ. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. № 6. С. 69–74 (2020) [«Influence of the implantation energy with Ar^+ ions on the photoluminescence of porous silicon» Kozhemiako (Kononina) A.V., Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Spivak Yu M., Muratova E.N., Chernysh V.S., Moscow University Physics Bulletin, Vol. 75, pp. 590–595 (2020) (WoS IF: 0,225)]

Другие публикации:

A5) «Исследование структуры пористого кремния с помощью ионных пучков» Кожемяко (Кононина) А.В., Евсеев А.П., Балакшин Ю.В., Черныш В.С., Осминкина Л.А., Гонгальский М.Б., Шемухин А.А., Чуев В.М., Сборник трудов X Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых учёных «Диагностика наноматериалов и наноструктур» С. 121–125 (2018)

Список цитируемой литературы:

1. Y. Jung, Y. Nuh, D.Kim. Recent advances in surface engineering of porous silicon nanomaterials for biomedical applications // Microporous and Mesoporous Materials 310 (2021): 110673.
2. S. Saager et al. Porous silicon thin films as anodes for lithium ion batteries deposited by co-evaporation of silicon and zinc // Surface and Coatings Technology 358 (2018): 586-593.
3. S. Merazga et al. Investigation of porous silicon thin films for electrochemical hydrogen storage // International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019): 9994-10002
4. Y. Kumar et al. White and UV Emission from Swift Ion Irradiation Modified

- Zinc Oxide-Porous Silicon Nanocomposite through Cathodoluminescence Spectroscopy // *Physics Procedia* 29 (2012): 12 – 17.
5. L. Pelaz et al. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon // *Journal of Applied Physics* 96(11) (2004): 5947-5976.
 6. A.A. Shemukhin, et al. Defect formation and recrystallization in the silicon on sapphire films under Si⁺ irradiation // *Nucl.Instr. Meth. B354* (2015): 274-276.
 7. К.В. Карабешкин, П.А. Карасёв, А.И. Титов. Накопление структурных нарушений при облучении кремния ионами PFN⁺ различных энергий // *ФТП* 47(2) (2013): 206-210.
 8. Z. Sui et al. Raman analysis of light-emitting porous silicon // *Appl. Phys. Lett* 60 (1992): 2086–2088.
 9. N.E. Maslova et al. Raman studies of silicon nanocrystals embedded in silicon suboxide layers // *Semiconductors* 44 (2010): 1040–1043.
 10. R.K. Biswas et al. Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, Raman and NEXAFS // *J. Non-Cryst. Solids* 488 (2018): 1–9.
 11. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon // *Solid State Commun* 39(5) (1981): 625-629.
 12. I.H. Campbell, P.M. Fauchet. The Effects of Microcrystal Size and Shape on the One Phonon Raman Spectra of Crystalline Semiconductors // *Solid State Commun* 58 (10) (1986): 739-741.
 13. X.W. Du et al. Controlling surface states and photoluminescence of porous silicon by low-energy-ions irradiation // *Applied Surface Science*. 254 (8) (2008): 2479–2482.