

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*

**Кононина Анастасия Владимировна**

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

1.3.5 - физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,  
профессор Черныш В.С.

кандидат физико-математических  
наук Шемухин А.А.

Москва – 2022

## Содержание

Список используемых сокращений и обозначений .....	4
Введение.....	5
Основная часть .....	12
<b>1. Обзор литературы .....</b>	<b>12</b>
1.1. Пористый кремний, как перспективный наноматериал.....	12
1.2. Особенности структуры пористого кремния .....	13
1.3. Области применения пористого кремния.....	15
1.4. Фотolumинесценция в полупроводниках. ....	17
1.5. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) .....	23
1.6. Основные сведения о взаимодействии ионов с веществом.....	25
1.6.1. Теории, описывающие взаимодействия сталкивающихся частиц.....	27
1.6.2. Радиационные дефекты .....	32
1.6.3. Влияние ионного облучения на свойства пористого кремния .....	35
<b>2. Аппаратура и методы исследования .....</b>	<b>37</b>
2.1. Синтез пористого кремния.....	37
2.2. Ионная имплантация .....	38
2.2.1. Базовая часть ускорителя .....	38
2.2.2. Ионопровод .....	40
2.2.3. Экспериментальная камера и измерительный тракт .....	41
2.3. Исследование образцов .....	43
2.3.1. Резерфордское обратное рассеяние.....	43
2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	49
2.3.3. Комбинационное рассеяние света .....	51
2.3.4. Инфракрасная (ИК) спектроскопия .....	57
2.3.5. Фотolumинесценция .....	60
2.3.6. Спектрометрия ЭПР .....	60
2.4. Методика сравнения накопления дефектов при различных параметрах облучения ..	61
2.5. Анализ состава и структуры пористого кремния .....	62
2.5.1. Метод РОР .....	63
2.5.2. Инфракрасная спектроскопия.....	68
<b>3. Образование дефектов в пористом кремнии при ионном облучении.....</b>	<b>70</b>
3.1. Методика анализа дефектов с помощью комбинационного рассеяния света.....	70

3.2. Анализ дефектов в пористом кремнии .....	72
<b>4. Изменение свойств пористого кремния при ионном облучении .....</b>	<b>78</b>
4.1. Изменение оптических свойств пористого кремния после ионного облучения .....	78
4.1.1. Влияние энергии ионов на ФЛ p-Si.....	80
4.1.2. Влияние ионного флюенса на ФЛ p-Si .....	86
4.1.3. Исследование стабильности ФЛ p-Si .....	89
4.2. Изменение магнитных свойств пористого кремния после ионного облучения .....	93
Заключение .....	95
Публикации автора по теме диссертации, индексируемые Web of Science, Scopus, RSCI: .....	98
Литература .....	99

## **Список используемых сокращений и обозначений**

Si – кремний

p-Si – пористый кремний

c-Si – монокристаллический кремний

теория ЛШШ – теория Линдхарда, Шарфа и Шиотта

ТМН – турбомолекулярный насос

dpa – displacement per atom – число смещений на атом

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

МРТ – магнитно-резонансная томография

ФЛ – фотолюминесценция

ИК – инфракрасный

КРС – комбинационное (рамановское) рассеяние света

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

## Введение

### Актуальность темы исследования:

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 [2, 3]. 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 [4]. Данный материал обладает низкой отражательной способностью, что делает его сильным конкурентом монокристаллическому кремнию при производстве солнечных батарей [5]. В работе [6] 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 [7] 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 [8].

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 [9-11].

Процессы дефектообразования и аморфизации под действием ионных пучков в массивном монокристаллическом кремнии хорошо изучены и объяснены. Этим вопросам посвящено множество научных статей и монографий [12-14].

Механизмы взаимодействия ионного пучка с наноразмерными материалами значительно отличаются от случая массивных структур [13, 15]. Это вызвано наличием развитой поверхности и резкой границы раздела в случае наноструктурированных материалов, а также проявлением наноразмерных эффектов [16-18]. 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.

### **Степень разработанности:**

Интерес к пористому кремнию и его свойствам, впервые полученному в 1950-х годах А. Уиллером [19, 20], появился только после того, как Л. Кэнхем обнаружил у него собственную фотолюминесценцию [21]. На сегодняшний день достаточно подробно изучены основные закономерности формирования пористого кремния. В частности, в литературе можно найти исчерпывающие данные о характере зависимости толщины пористого слоя, структуры и размеров сетки пор от параметров травления и свойств исходной монокристаллической пластины [22-24]. Также есть большое количество работ, посвящённых зависимости свойств пористого кремния от параметров его получения [5, 25-28]. Кроме варьирования параметров травления и монокристаллической подложки для модификации свойств пористого кремния также используют добавление дополнительных составляющих при травлении для внедрения примесей, после травления, полученная структура может подвергаться термическому отжигу, погружению в различные среды лазерному, электронному, а также ионному облучению, [29-32].

Влиянию ионного облучения на структуру и свойства пористого кремния посвящено не так много работ, однако во всех демонстрируется эффективность данного метода [33, 34]. Кроме того вопросы дефектообразования и связи степени аморфизации с оптическими и магнитными свойствами пористого кремния практически не исследованы. Большое количество параметров, используемых при получении пористого кремния, затрудняет сопоставление результатов и их анализ. Также некоторые вопросы, такие как природа фотолюминесценции и проблема улучшения её стабильности, до сих пор остаются открытыми.

### **Цели диссертационного исследования:**

Целью 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.

#### **Задачи диссертационного исследования:**

- 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.

**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.

#### **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 ( $d_{ра}$ ) 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  $d_{ра}$  концентрация парамагнитных центров резко возрастает с ростом ионного флюенса, при больших  $d_{ра}$  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 Норкетта, 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.

## 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: резерфордовское 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.

## 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<sup>-2</sup> 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<sup>-3</sup> до  $40 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. 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.

### **Степень достоверности полученных 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.

И опубликованы в опубликованы в 5 печатных работах [A1-A5], в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus [A1-A4].

#### **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 фотolumинесценции и последующие анализ и интерпретация всех полученных результатов проведены лично автором.

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

#### **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.

#### **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 фотolumинесценции и концентрацию парамагнитных центров в пористом кремнии. Общий объём диссертации 115 страниц печатного текста, включающих 39 рисунков и 2 таблицы. Библиография содержит 193 наименования.

### 1. Обзор литературы

#### 1.1. Пористый кремний, как перспективный наноматериал

Для решения прикладных задач в области электроники, альтернативной энергетики и медицины в настоящее время проводятся обширные исследования наноструктур на основе различных полупроводниковых веществ и соединений. В то же время технология производства на основе многокомпонентных полупроводниковых гетероструктур является достаточно дорогой и в то же время достаточно сложной. Поэтому предпринимаются активные попытки заменить их более доступными и технологичными материалами или схемными элементами на основе различных видов нанокремния, присутствующего в качестве компонента в аморфной, поликристаллической, пористой и других формах Si [35-38].

На сегодняшний день актуальными являются задачи по созданию наноразмерных структур, свойства которых значительно отличаются от свойств объёмных материалов. Это происходит за счёт проявления наноразмерных квантовых эффектов. К наноразмерным кремниевым структурам относятся тонкие плёнки кремния на изоляторе, пористый кремний, кремниевые нанонити.

Объёмный кристаллический Si имеет непрямую запрещенную зону 1,1 эВ при комнатной температуре, и, следовательно, правило k-отбора допускает только радиационные полосовые переходы с помощью фононов, которые крайне неэффективны и излучают за пределами видимого диапазона. Однако небольшие Si-структуры, которые действуют как квантовые ямы, могут вызывать ограничение носителей, изменяющее структуру зон, так что образуется большой оптический зазор [21, 39-41]. Согласно [42] ширина запрещенной зоны p-Si увеличивается по сравнению с объёмным кремнием, что называется квантовым ограничением.

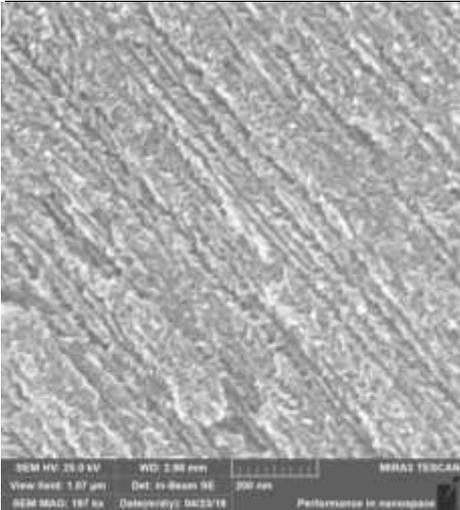
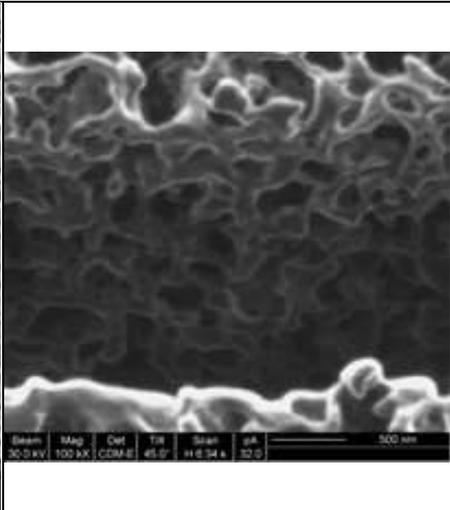
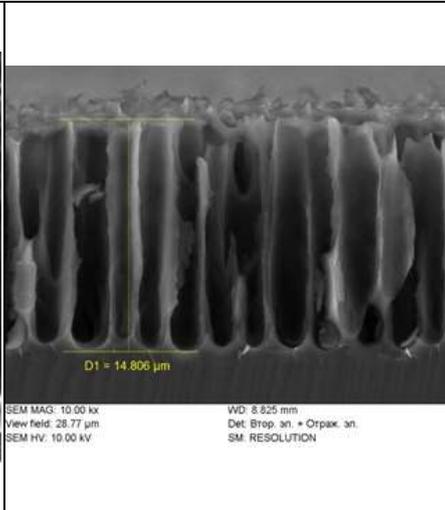
Вследствие многократного отражения от областей с различным показателем преломления может возникать частичная локализация света [43], которая приводит к увеличению времени взаимодействия фотона с веществом. Эффект частичной локализации света наблюдался в так называемых щелевых микроструктурах, состоящих из чередующихся кремниевых стенок и пустот [44-46].

Также отличается кинетика образования радиационных дефектов в объёмном кристаллическом кремнии и в нанокристаллах [47-50].

## 1.2. Особенности структуры пористого кремния

Пористый кремний, получаемый методом электрохимического травления, представляет собой кремниевый остов, называемый псевдорешёткой, который обычно рассматривают, как совокупность кремниевых нитей и нанокристаллов различных размеров, оксидный слой, образующийся при травлении и покрывающий кремниевый остов, и пустоты, называемые порами [51]. В таблице 1 приведено несколько примеров структур, относящихся к пористому кремнию, и параметры их получения.

Таблица 1. СЭМ изображения различных типов пористого кремния и параметры его получения

		
<p>c-Si (100), травление в HF (49%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 1:1 при плотности тока 60 мА/см<sup>2</sup> в течение 2 мин</p>	<p>c-Si (111), травление в HF(25%):C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH 1:1 при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> в течение 10 мин и при плотности тока 2 мА/см<sup>2</sup> в течение 30 мин</p>	<p>c-Si (100), травление в HF(25%):C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH 1:1 при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup> в течение 30 мин</p>

В зависимости от размера пор пористый кремний принято подразделять на три вида (согласно IUPAC): микропористый, мезопористый и макропористый [23], хотя часто встречается смешанный (микро-мезопористый, микро-мезо-макропористый и т.п.), иерархический тип пористой текстуры p-Si [52-54]. Поверхностный оксид может включать в себя большое количество примесей и дефектов. Фактически, остов пористого кремния является многофазным: помимо монокристаллического кремния, «наследуемого» от исходного материала пластины, и оксида кремния, покрывающего его поверхность, в материале обнаруживаются фазы аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния,

нестехиометрический оксид кремния, фтор-, водородо- и гидроксогруппы, а также возможно выделение нанокристаллов кремния в процессе рекристаллизации и реакции диспропорционирования в результате его электрохимической обработки [55-57].

Состав пористого кремния находится в сильной зависимости от условий его получения и параметров кремниевой пластины, и будет во многом определять свойства его люминесценции [58-61]. Все указанные выше параметры оказывают влияние на морфологию структуры и её свойства, что осложняет проведение исследований и сравнение их результатов [24]. К ключевым параметрам, влияющим на характеристики получаемой структуры, относятся тип и концентрация кислоты, используемой при травлении, плотность тока и время травления [26, 51]. Технологические условия получения пористого кремния будут влиять не только на морфологию и фазовый состав поверхности, но также на состав адсорбционных центров (кислотные и/или основные центры Льюиса и Бренстеда) [62]. Тип легирования и ориентация исходной кремниевой пластины также влияют на форму и размер пор [55, 56]. Иногда в раствор, используемый при травлении, добавляют дополнительные составляющие для внедрения примесей. После травления, полученная структура может подвергаться термическому отжигу, лазерному, электронному или ионному облучению, погружению в различные среды и т.д. [29-32].

Для создания оптоэлектронных приборов на основе пористого кремния другим важным вопросом является стабильность его оптических характеристик. Как было сказано выше, такие структуры, как пористый кремний, обладают развитой поверхностью, покрытой большим количеством водородных и оксидных соединений, что вызывает множество проблем, связанных с изменением их состава и ухудшением свойств. Это проявляется как в стандартных технологических процессах, связанных с нагревом, адсорбцией паров различных веществ, воздействием направленного излучения, так и в процессе старения в естественных условиях [63-66].

Для улучшения стабильности используют погружение плёнок p-Si в различные растворы, например, растворы бромида лития и нитрата железа используют для создания стабильных типов пассивации внутренней поверхности [67-72]. В работе [63] плёнки пористого кремния обрабатывались раствором полиакриловой кислоты (polyacrylic acid – PAA). Такие образцы через 1 и 6 месяцев после приготовления демонстрирует в 5 раз большую интенсивность ФЛ, чем без обработки. Авторы объясняют это формированием дополнительных центров излучения, например, связей Si-C.

Несмотря на указанные трудности и сложную структуру пористый кремний нашёл применение во многих областях.

### 1.3. Области применения пористого кремния

Благодаря своим уникальным свойствам пористый кремний вызывает интерес во многих областях науки и техники.

Например, для улучшения качества солнечных батарей необходимо уменьшать их отражательную способность. Пористый кремний помогает обеспечить лучший результат для снижения отражательной способности за счет увеличения ширины запрещенной зоны и процента пористости [73].

Также пористый кремний используется как основа для сенсоров при детектировании различных аналитов. Оптические и электрические свойства пористого кремния являются ключевыми параметрами для создания сенсоров, которые активно используются в химии и биологии. Пористый кремний легко производится, имеет большое отношение площади поверхности к объёму, также имеется возможность создавать структуры с разным размером пор и контролировать морфологию поверхности. Адсорбция химических или биологических молекул пористым кремнием изменяет его электрические и/или оптические свойства.

Причинами использования пористого кремния в сенсорике являются, как поверхность, реагирующая с вносимыми соединениями, так и большая площадь поверхности пористой структуры. Морфология пористого кремния также является важным фактором, так что размер пор определяет максимальный размер регистрируемых соединений.

Уникальная структура p-Si способна собирать пары с помощью микрокапиллярной конденсации [74]. Данный эффект описывается уравнением Кельвина [75]. Это соотношение указывает на то, что p-Si является подходящим сенсорным материалом для обнаружения паров, таких как летучие органические соединения, фосфорорганические нервные агенты, аммиак и плавиковая кислота [76].

Благодаря своим фотолюминесцентным свойствам, пористый кремний (p-Si) является перспективным материалом оптоэлектроники [77, 78]. P-Si также является биосовместимым и биоразлагаемым, что делает возможным его использование для адресной доставки лекарств [30] и производства биосенсоров на его основе [23,79].

Оптические свойства фотонной запрещённой зоны пористого кремния чувствительны к малым изменениям показателя преломления в пористых слоях. Эти изменения оптических

свойств используются для детектирования различных типов молекул ДНК, белков, грамотрицательных бактерий и энзимов [80-83], а также различных типов органических паров [74, 84]. Сенсоры, созданные на основе пористого кремния, работают при комнатной температуре, пористый кремний совместим со многими современными технологиями производства. Большая внутренняя поверхность, широкий диапазон доступных и регулируемых размеров пор и совместимость с существующими технологиями на основе кремния делают p-Si чрезвычайно универсальным материалом для химических и биологических применений.

Основной принцип, который лежит в основе работы сенсоров, основан на контроле изменений электрических или оптических свойств из-за внедрения в структуру химических или биологических молекул. Благодаря своим особым свойствам, p-Si может эффективно использоваться для преобразования воздействия аналитов в электрический или оптический сигнал [85].

В работах [86, 87] показана возможность использования водных суспензий парамагнитных частиц, полученных из пористого кремния, в качестве контрастов для МРТ. МРТ это способ медицинского исследования, используемый для создания детализированных изображений человеческого тела, известный также как ядерная магнитно-резонансная томография. Вводимое при процедуре контрастное вещество является индикатором морфологических изменений в организме. Благодаря ему становится возможным точно определять структуру и размер новообразований и места их локализации. Кремниевые наночастицы не только являются биосовместимыми и биоразлагаемыми, но также демонстрируют парамагнитные свойства и не содержат тяжёлых металлов, что делает их сильным конкурентом используемым сегодня контрастам на основе гадолиния.

Также пористый кремний может использоваться при производстве светодиодов. Например, в [8] показана возможность создания белого светодиода на основе композитной структуры, состоящей из слоя пористого кремния и слоя оксида цинка.

Кроме светодиодов на основе пористого кремния также создаются резонаторные лазеры, оптические переключатели и различные фотоэлектрические элементы [88-91].

В следующих двух разделах приведены основные теоретические сведения о возможных механизмах фотолюминесценции и о электронном парамагнитном резонансе в полупроводниках.

#### 1.4. Фотолюминесценция в полупроводниках.

Люминесценция – это излучение, избыточное над тепловым, продолжающееся на временах, много больших периода оптических колебаний  $T \sim 10^{-14} - 10^{-15}$  секунд. Люминесценцией называется свечение атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающих в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбуждённого состояния в нормальное [92]. Исследование люминесценции позволяет получать информацию об электронных процессах в полупроводниках.

При люминесценции наблюдается свечение огромного числа частиц, которые люминесцируют независимо друг от друга, давая некогерентное излучение. От явлений рассеяния и отражения света люминесценцию отличает полное преобразование поглощённой энергии в собственное излучение.

Люминесценция возникает в результате поглощения веществом энергии возбуждения и перехода его частиц из нормального в возбуждённое электронное состояние. Обычно возбуждённые частицы достаточно быстро теряют избыточную энергию и возвращаются в своё нормальное невозбуждённое состояние (примерно за  $10^{-8} - 10^{-9}$  секунд). Такой переход может осуществляться безызлучательно путём передачи энергии возбуждения окружающей среде или с излучением, которое и называют люминесценцией. Также кванты люминесценции обычно представляют собой комбинацию квантов электронного перехода и квантов изменения колебательного и вращательного состояния молекулы.

От теплового излучения фотолюминесценцию отличает то, что спектр ФЛ определяется шириной запрещённой зоны  $E_g$ , а не температурой, как в случае теплового излучения. Таким образом, ФЛ – это свечение тела, находящегося в неравновесном состоянии, вызванным поглощением фотонов. Фотолюминесценция возникает за счёт поглощаемой энергии возбуждающего света. Однако лишь часть её превращается в энергию люминесценции. Основными характеристиками люминесценции являются: спектр, интенсивность, квантовая эффективность и время жизни. Внутренняя квантовая эффективность люминесценции задаётся формулой:

$$\eta = \frac{w_r}{w_r + w_{nr}} = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}, \quad (1)$$

где  $w_r$  и  $w_{nr}$  – вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинации, соответственно, а  $\tau_r \equiv \frac{1}{w_r}$  и  $\tau_{nr} \equiv \frac{1}{w_{nr}}$  – соответствующие времена жизни.

Спектр люминесценции сложных молекул, находящихся в конденсированных средах, характерен для каждого вещества и не зависит от длины волны возбуждающего света. Это объясняется тем, что для каждой молекулы характерно только одно устойчивое состояние, из которого может осуществляться излучательный переход. В результате колебательные состояния возбуждённых молекул определяются их тепловым статистическим равновесием с окружающей средой.

Образование больших квантов люминесценции, превышающих по величине поглощённые кванты возбуждающего света, связано с тем, что исследуемые молекулы в невозбуждённом состоянии обладают некоторым запасом колебательной энергии. Эта энергия в комбинации с энергией поглощённого кванта и может образовать большие кванты люминесценции, удовлетворяющие условию  $h\nu_{\text{люм}} > h\nu_{\text{погл}}$  (антистоксовская часть спектра). Таким образом, при возникновении антистоксовской части спектра люминесценции происходит частичное преобразование колебательной энергии исследуемых молекул в энергию их излучения.

Далее рассмотрим основные механизмы ФЛ в полупроводниках [93].

#### 1.4.1. Экситонный механизм люминесценции

Экситоном называют квазичастицу, образующуюся вследствие кулоновского взаимодействия электрона и дырки. При излучательной аннигиляции экситона в прямозонном полупроводнике испускается фотон с энергией

$$h\nu_L = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2}, \quad (2)$$

где  $E_{ex}$  – энергия связи,  $n = 1, 2, 3 \dots$ .

В случае непрямозонных полупроводников аннигиляция свободного экситона сопровождается поглощением или испусканием фонона. Это следствие закона сохранения квазиимпульса. Квазиимпульс фонона будет равен разнице квазиимпульсов электрона и дырки. Для случая низких температур, когда преобладают процессы люминесценции, связанные с испусканием фононов, энергия испускаемого фотона задаётся выражением:

$$h\nu_L = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2} - h\nu_{phon} \quad (3)$$

где  $h\nu_{phon}$  – энергия испускаемого фонона.

Спектр фотолюминесценции полупроводников определяется излучательной рекомбинацией созданных светом неравновесных электронов и дырок. При отсутствии

примесей и дефектов фотолюминесценция будет определяться только свободными экситонами. Однако в реальных кристаллах содержатся различные дефекты, такие как вакансии, атомы примесей, дислокации и так далее.

#### 1.4.2. Межзонная люминесценция

Межзонная излучательная рекомбинация неравновесных носителей зарядов происходит с испусканием фотонов с  $h\nu \geq E_g$ . Этот процесс называется межзонной люминесценцией.

В полупроводниках в состоянии термодинамического равновесия темп межзонной излучательной рекомбинации дается формулой Шокли-Ван-Русбрека:

$$I_{r0} = \int_0^{\infty} \frac{8\pi n_0^2 \nu \alpha_g(h\nu) d\nu}{c^2 \left[ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]}, \quad (4)$$

где  $\alpha_g(h\nu)$  – коэффициент межзонного поглощения,  $n_0$  – показатель преломления. Таким образом, с ростом температуры будет расти и темп рекомбинации.  $I_{r0}$  будет больше для прямых переходов и меньше – для непрямых.

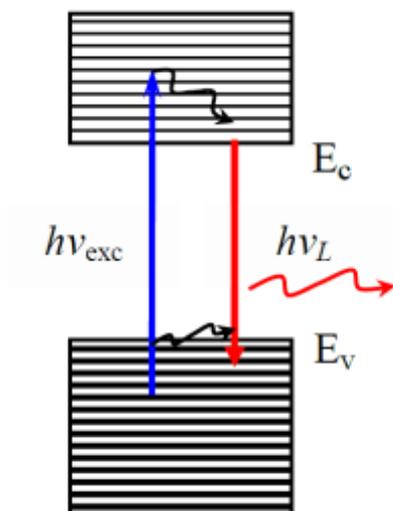


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма межзонной излучательной рекомбинации

При возбуждении электронной подсистемы полупроводника (при отклонении от состояния равновесия) темп межзонной излучательной рекомбинации будет задаваться выражением:

$$I_r = \frac{np}{n_0 p_0} I_{r0} = \frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_0 p_0} I_{r0}, \quad (5)$$

где  $n_0, p_0$  – равновесные и  $n, p$  – неравновесные концентрации электронов и дырок,  $\Delta n, \Delta p$  – изменение концентрации электронов и дырок вследствие возбуждения.

Отметим, что при люминесценции, вызванной межзонной излучательной рекомбинацией, участвуют только носители, термализованные в экстремумах зон и спектр люминесценции представляет собой полосу с энергией  $h\nu_L \approx E_g$  (рис. 1).

### 1.4.3. Излучательная рекомбинация на мелких уровнях и донорно-акцепторных парах

Если в структуре присутствуют примеси и дефекты, то в запрещённой зоне образуются мелкие уровни, участвующие в процессе излучательной рекомбинации. На рисунке 2 представлена схема таких переходов. Видно, что в этом случае излучается фотон с энергией  $h\nu_L < E_g$ , при этом переходы с энергией  $E_A$  или  $E_D$  происходят либо безызлучательным путём, либо сопровождаются эмиссией света в далёкой ИК-области.

Темп равновесной излучательной рекомбинации для процесса  $E_C \rightarrow E_A$  задаётся формулой, полученной из формулы Шокли-Ван-Русбрека, путём подстановки соответствующего выражения для коэффициента поглощения:

$$I_{r0} = \frac{512N_A^I \pi^{5/2} n_0^2 a_B^{*3} (h\nu)^2 (m_e^*/m_r^*)^{3/2} (k_B T/h)^{3/2} A_t G(\xi)}{c^2 \exp\left(\frac{E_g - E_A}{k_B T}\right)}, \quad (6)$$

где  $N_A^I$  – концентрация ионизованных акцепторов,  $A_t = \frac{256\pi e^2 a_B^{*3} (2m_e^*)^{3/2} |p_0|^2}{3m_0^2 n \epsilon_0 c h^2 \nu}$ ,  $G(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \xi^{3/2} \int_0^\infty \frac{\exp(-\xi y) y^{1/2} dy}{(1+y)^4}$ ,  $\xi = \frac{\hbar^2}{2k_B T m_e^* a_B^{*2}}$ ,  $y = m_e^* a_B^{*2} \hbar^{-2} (h\nu - E_g + E_A)$ .

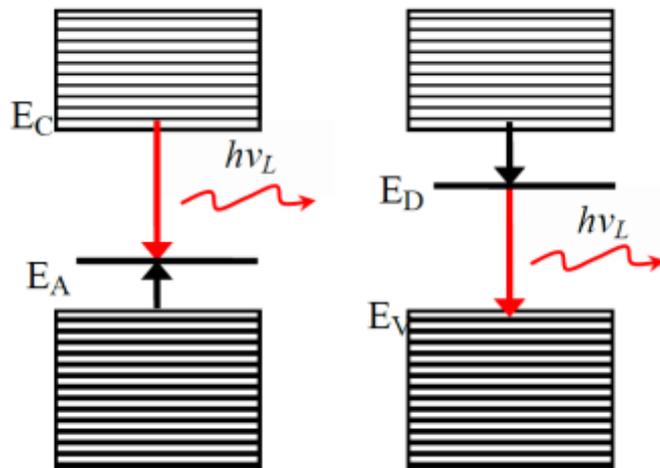


Рисунок 2. Энергетические диаграммы рекомбинации на мелких уровнях

Излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах часто является эффективным механизмом ФЛ в непрямозонных полупроводниках. Энергетическая диаграмма данного механизма представлена на рисунке 3, где  $E_D$  и  $E_A$  энергетические уровни донорных (D) и акцепторных (A) примесей, соответственно. В этом случае при рекомбинации носителей на D-A парах, испускается квант света с энергией  $h\nu_L = E_g - E_A + \Delta E$ , где  $\Delta E$  – уменьшение энергии связи донорных и акцепторных уровней, вызванное их кулоновским взаимодействием.

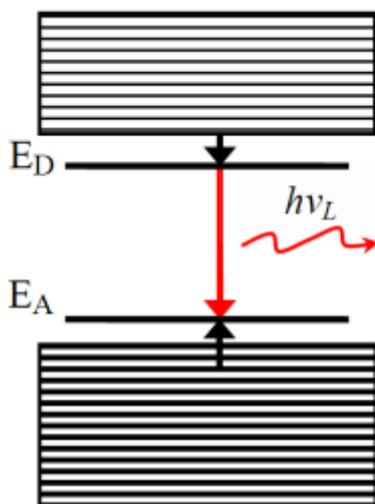


Рисунок 3. Энергетические диаграммы рекомбинации на донорно-акцепторных парах

#### 1.4.4. Особенности фотолюминесценции в пористом кремнии

При рассмотрении свойств наноструктур необходимо учитывать влияние на них квантового размерного эффекта. Когда характерный размер структуры сравним с длиной волны де-Бройля носителей заряда (электронов и дырок)  $\lambda_{e,h}$ , то ограничение движения этих носителей начинает оказывать влияние на электронные и оптические свойства структуры.

Квантовый размерный эффект состоит в следующем. Если размеры тела составляют порядка  $\lambda_e$ , то из-за отражения волны де-Бройля от его границ возникает стоячая волна и появляется добавочная энергия.

В зависимости от того, по какому количеству направлений наблюдается пространственное ограничение движения носителей заряда, выделяют несколько типов объектов: 3D объекты (объёмные тела, в которых отсутствует ограничение), 2D (ограничение по одному направлению, например, тонкие плёнки), 1D (ограничение по двум направлениям, например, нанонити), 0D (ограничение по трём направлениям, сюда можно отнести наночастицы и атомные кластеры).

Пористый кремний, являющийся объектом исследований в данной работе, может служить ярким примером 1D и 0D объектов. При определённой степени пористости данную структуру можно рассматривать, как систему нанонитей. При изменении параметров травления или при дополнительной обработке, пористый кремний может содержать нанокристаллы (0D объекты) окружённые аморфным кремнием или аморфным оксидом кремния.

Несмотря на большое число исследований, нет единого мнения по поводу природы ФЛ пористого кремния. Чаще всего в качестве причины ФЛ называют квантовое ограничение, возникающее из-за присутствия в структуре p-Si нанокристаллов, а положение полосы ФЛ определяется их средним размером [5, 18, 77, 94], либо ФЛ p-Si объясняют люминесценцией дефектов на границе раздела Si/SiO<sub>x</sub> [29, 32, 95, 96] и присутствием различных водородных и кислородных соединений [29, 63, 97, 98]. Однако также существует большое количество исследований показывающих, что рассматриваемое явление определяется более чем одним механизмом и разные пики ФЛ имеют разную природу [51, 99-101]. Кроме того, один механизм может приводить к появлению нескольких пиков в спектре [101, 102] или же один пик – определяться совокупностью механизмов [100, 103].

Проведение исследований и их сравнение осложняется большим количеством параметров, которые могут варьироваться при синтезе пористого кремния и его последующей модификации [24]. Сюда можно отнести тип и концентрацию кислоты, используемой при травлении, плотность тока и время травления [26, 51]. Технологические условия получения пористого кремния будут влиять не только на морфологию и фазовый состав поверхности, но также на состав адсорбционных центров (кислотные и/или основные центры Льюиса и Бренстеда) [62]. Тип легирования и ориентация исходной кремниевой пластины также влияют на форму и размер пор [55, 56]. Иногда в раствор, используемый при травлении, добавляют дополнительные составляющие для внедрения примесей. После травления, полученная структура может подвергаться термическому отжигу, лазерному, электронному или ионному облучению, погружению в различные среды и т.д. [18, 29, 30-32]. Получаемые в результате структуры представляют собой кремниевый остов, называемый псевдорешёткой, который обычно рассматривают, как совокупность кремниевых нитей и кристаллитов различных размеров, оксидный слой, образующийся при травлении и покрывающий кремниевый остов, и пустоты, называемые порами [51]. В зависимости от размера пор пористый кремний подразделяется на три вида (согласно IUPAC): микропористый, мезопористый и макропористый [23]. Поверхностный оксид может включать в себя большое количество примесей и дефектов.

Все указанные выше параметры оказывают влияние на морфологию структуры и её свойства, что затрудняет исследование механизмов фотолюминесценции.

### 1.5. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Явление электронного парамагнитного резонанса состоит в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами. Данное явление впервые наблюдалось Е.К. Завойским при изучении солей ионов группы железа [104]. Метод ЭПР-спектроскопии позволяет определять концентрацию парамагнитных центров в веществе и таким образом идентифицировать присутствие парамагнитных частиц, получать информацию об их структуре и взаимодействии с веществом. Метод активно используется в химии, биологии, геологии и многих других областях. Данное явление можно объяснить как с классической, так и с квантовой точки зрения [105].

#### *Классическая интерпретация*

При отсутствии внешнего магнитного поля суммарный магнитный момент образца равен нулю, так как в этом случае магнитные моменты, входящих в него частиц  $\mu_i$ , ориентированы хаотически. При попадании образца во внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}_0$ , магнитные моменты частиц ориентируются по полю, и суммарный магнитный момент образца  $\mathbf{M}$  становится отличным от нуля. Уравнение движение магнитного момента  $\mathbf{M}$  в постоянном магнитном поле  $\mathbf{H}_0$ :

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_0], \quad (7)$$

где  $\gamma$  – отношение магнитного момента к механическому. Таким образом, магнитный момент будет прецессировать вокруг вектора магнитного поля с круговой частотой  $\omega_L = -\gamma\mathbf{H}_0$  (ларморовская прецессия).

Теперь рассмотрим случай, когда образец помещён ещё и в слабое переменное поляризованное по кругу электромагнитное поле  $\mathbf{H}_1(t)$  такое, что  $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$ . При этом на магнитный момент будет действовать дополнительный вращательный момент  $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$ . Чем ближе значение частоты переменного магнитного поля  $\omega_1$  будет ближе к  $\omega_L$ , тем сильнее поле  $\mathbf{H}_1(t)$  будет влиять на движение вектора  $\mathbf{M}$ . При  $\omega_L = \omega_1$  (резонанс) величина  $[\mathbf{M}(t) \times \mathbf{H}_1(t)]$  будет постоянна и отлична от нуля. Под действием  $\mathbf{H}_1(t)$  угол прецессии  $\theta$  будет периодически изменяться. При увеличении  $\theta$  будет происходить увеличение энергии парамагнетика за счёт поглощения энергии переменного магнитного поля, а при уменьшении  $\theta$

– уменьшение энергии, которая будет выделяться в форме э/м излучения с резонансной частотой. Таким образом, получается, что в течение полупериода энергия поглощается образцом, а в течение следующего полупериода – излучается. Однако часть энергии может безызлучательно передаваться решётке, что приводит к преобладанию поглощения над излучением.

### *Квантовая интерпретация*

Рассмотрим влияние постоянного и переменного магнитных полей на энергетические уровни изолированного парамагнитного атома (или иона). Будем считать, что парамагнитные свойства образца определяются только суммарным спином атома  $S$ .

При включении внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}_0$  происходит расщепление уровней энергии на  $2S+1$  подуровней, соответствующих различным проекциям суммарного спина  $S$  на направление вектора  $\mathbf{H}_0$ :

$$E(m_s) = m_s g \beta H_0, \quad (8)$$

где  $m_s = S, S - 1, \dots, -(S - 1), -S$  – магнитное спиновое квантовое число. Если энергия квантов внешнего электромагнитного излучения с частотой  $\nu$  равна разности энергий между соседними уровнями, то это излучение будет вызывать переходы между энергетическими уровнями. В этом случае переменное электромагнитное поле  $\mathbf{H}_1(t) \perp \mathbf{H}_0$  с равной вероятностью может вызывать переходы как снизу вверх, так и сверху вниз. Разрешены только переходы, при которых значение магнитного квантового числа изменяется на единицу:  $\Delta m_s = \pm 1$ . Поскольку нижние энергетические уровни населены больше верхних, то чаще будут происходить переходы снизу вверх – поглощение энергии будет преобладать над излучением.

Поскольку со временем различие в заселённости верхних и нижних уровней будет исчезать, пока заселённости не выровняются и поглощение энергии не будет равно излучению. Поэтому при рассмотрении изолированного атома нельзя полностью объяснить наблюдаемое на опыте резонансное поглощение э/м излучения. Чтобы объяснить поглощение энергии электромагнитного поля необходимо учесть явление магнитной релаксации, при котором магнитные частицы могут взаимодействовать с окружающими их атомами и молекулами и обмениваться энергией друг с другом. Например, в кристаллах энергия может передаваться кристаллической решётке. Именно из-за такой безызлучательной релаксации заселённости уровней не успевают измениться, и поглощение энергии преобладает над излучением.

В отличие от массивных полупроводников, пористый кремний, являющийся наноструктурированным материалом, ещё не так хорошо изучен, и далеко не все его возможности открыты. Одним из перспективных направлений развития является модификация подобных структур при помощи ионных пучков. В следующем разделе представлены краткие сведения, дающие представление о взаимодействии ускоренных заряженных частиц с веществом.

### 1.6. Основные сведения о взаимодействии ионов с веществом

При взаимодействии ускоренных ионов с веществом одновременно происходит целый ряд процессов (рис. 4). Сталкиваясь с атомами твердого тела, бомбардирующие частицы передают им часть своей энергии. Вследствие этого в приповерхностной области возникает каскад ион-атомных и атом-атомных столкновений, приводящий к эмиссии из поверхности атомов или ионов вещества. Часть бомбардирующих ионов может вследствие упругих столкновений с атомами вещества отразиться или, как говорят, рассеяться. В то же время некоторые бомбардирующие поверхность ионы могут проникать в твердое тело.

Двигаясь в среде, заполненной атомами (в частности, в твердом теле), быстрая частица теряет энергию на столкновения с атомами среды. Одна часть этих потерь идет на ионизацию и возбуждение атомов (неупругие соударения), другая часть – на упругие столкновения [106].

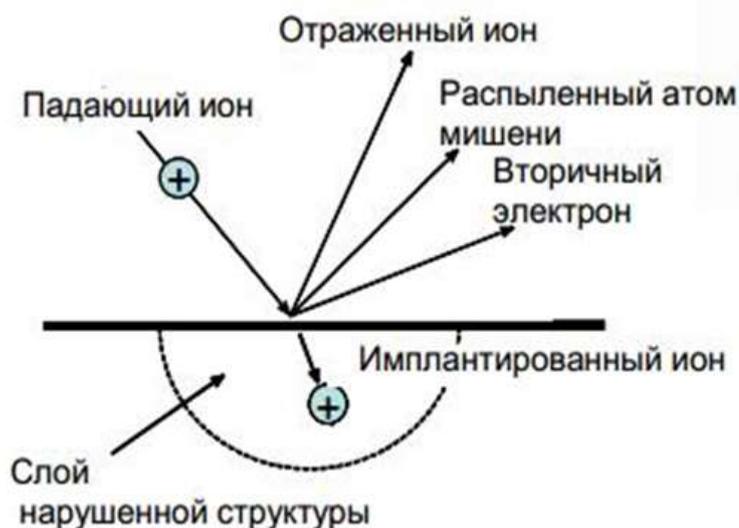


Рисунок 4. Возможные эффекты взаимодействия ионов с поверхностью.

При движении иона в подложке в результате столкновений с атомными ядрами и электронами он теряет свою энергию и останавливается. Расстояние, пройденное ионом до полной остановки, называется (траекторной) длиной пробега  $R$ . Однако практический интерес

представляет не сама величина пробега, а ее проекция на направление первоначального движения иона – проективный пробег  $R_p$  (рис. 5). Для расчетов используют средний проективный пробег  $R_p$ , соответствующий максимуму распределения. Интервал  $R_p \pm 2\Delta R_p$  включает 95% внедренных ионов, где  $\Delta R_p$  – среднеквадратичный разброс пробегов ионов, соответствующий ширине распределения на половине высоты (рис. 6).

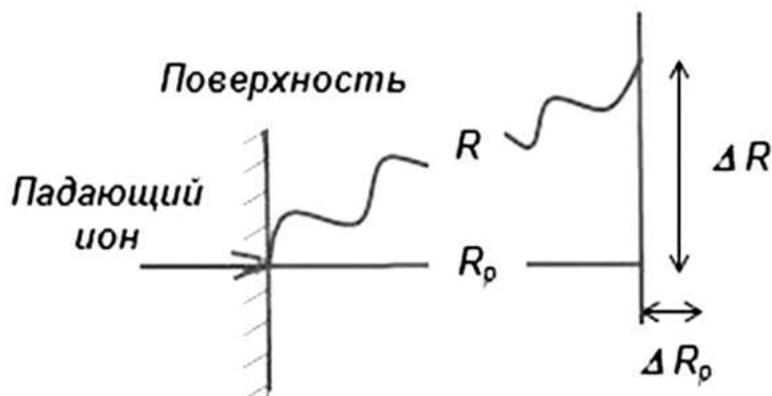


Рисунок 5. Пробег иона в мишени.

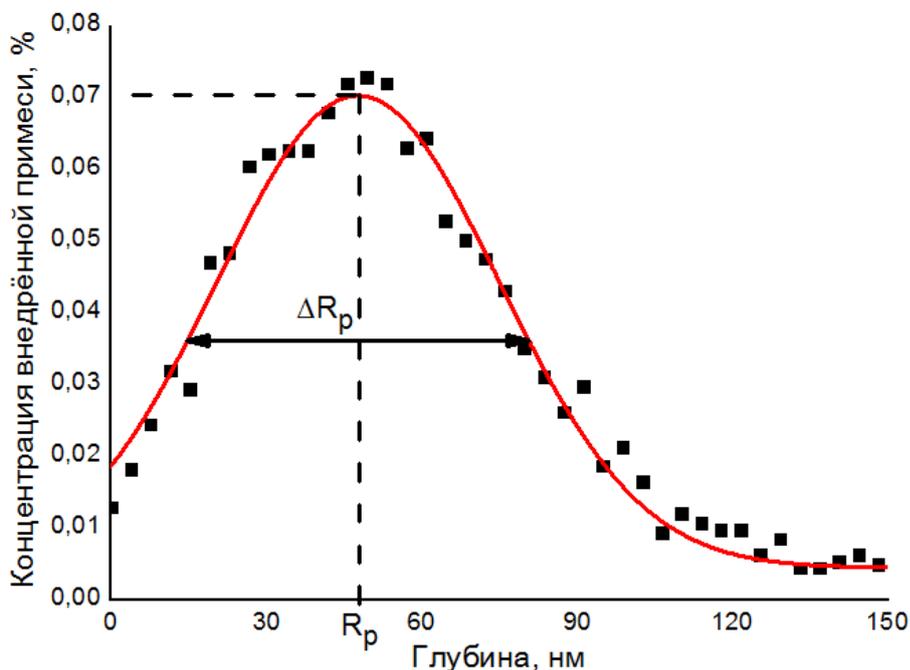


Рисунок 6. Профиль распределения внедрённой примеси, полученный после имплантации ионов  $\text{Xe}^+$  с энергией 200 кэВ и дозой  $2,6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$  в Si [107, 108].

Если облучение мишени проводится хорошо коллимированным пучком ионов, направленным по нормали к поверхности, то  $R_p$  представляет собой среднюю глубину проникновения иона. Из-за случайного характера столкновений имплантируемых ионов с

атомами мишени траектория каждого иона индивидуальна и величины их  $R_p$  могут существенно различаться. Флуктуации величины проективного пробега характеризуются продольным разбросом пробегов (продольным страгглингом)  $\Delta R_p$ . Кроме того, по мере проникновения вглубь мишени даже хорошо коллимированный пучок ионов расходится в поперечном направлении, т.е. существует флуктуация положения внедренных ионов относительно направления первоначального движения, называемая боковым рассеянием (поперечным страгглингом)  $\Delta R_{\perp}$  [109].

### 1.6.1. Теории, описывающие взаимодействия сталкивающихся частиц

При высоких энергиях ионов происходит сильное сближение сталкивающихся частиц, и их взаимодействие описывается кулоновским потенциалом. При низких энергиях существенно экранирование ядер электронами и потенциал взаимодействия выглядит следующим образом:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (9)$$

где  $Z_1, Z_2$ - заряды иона и атома мишени соответственно,  $r$  - расстояние между ядрами,  $a$  - параметр экранирования,  $\Phi(r/a)$  - функция экранирования [110]. В теории Линдхарда, Шарфа и Шютта, которая впоследствии получила название теории ЛШШ, в качестве теоретической модели используется статистическая модель атома Томаса-Ферми. Согласно этой модели, совокупность атомных электронов рассматривается как электронный газ. Статистическая модель, естественно, не учитывает индивидуальных свойств отдельных атомов и не передает строения электронных оболочек. Функция экранирования определяется из решения уравнения Томаса-Ферми:

$$x^{1/2} \left( \frac{d^2 \Phi}{dx^2} \right) = \Phi^{3/2}, \quad (10)$$

с граничными условиями  $\Phi = 1$  при  $x = 0$ ,  $\Phi = 0$  при  $x = \infty$ , где  $x = r/a$  – безразмерное расстояние от ядра атома. Параметр экранирования по Линдхарду, Шарфу, Шютту:

$$a = 0,8853 a_0 \left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{-1/2}, \quad (11)$$

где  $a_0 = 0,0529$  нм – боровский радиус [111].

В теории ЛШШ можно считать, что потери энергий ионов, движущихся в подложке, происходят за счет столкновений с атомными ядрами мишени и за счет взаимодействия с электронами.

В первом приближении считается, что оба вида потерь аддитивны:

$$-\frac{dE}{dx} = N(S_n + S_e), \quad (12)$$

где  $E$  – энергия иона,  $N$  – концентрация атомов подложки,  $S_n$  и  $S_e$  – ядерная и электронная тормозные способности. Знак минус показывает, что энергия иона при торможении уменьшается.

Откуда полный пробег иона:

$$R = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_n + S_e}, \quad (13)$$

В теории ЛШШ показано, что  $S_n$  практически не зависит от энергии ионов, а определяется лишь соотношением масс и атомных номеров ионов и вещества мишени. Электронная тормозная способность пропорциональна квадратному корню из энергии иона. Таким образом

$$S_e = k_e \sqrt{E}, \quad (14)$$

где  $k_e$  – коэффициент пропорциональности.

На рисунке 7 представлена зависимость  $S_n$  и  $S_e$  от энергии ионов. При некоторой энергии  $E_{кр}$  тормозные способности  $S_n$  и  $S_e$  равны друг другу. Если энергия ионов меньше  $E_{кр}$ , то преобладающий механизм торможения ядерный, если энергия ионов превышает  $E_{кр}$ , то преобладает электронный механизм [111].

Аналитическое определение  $R_p$  и  $\Delta R_p$  в теории ЛШШ достаточно трудоемкая задача, поэтому для расчёта обычно используют различные приближенные формулы:

$$\frac{R}{R_p} = 1 + \frac{M_2}{3M_1}, \text{ при } M_1 > M_2 \quad (15)$$

$$\Delta R_p = \left[ \frac{2(M_1 M_2)^{1/2}}{3(M_1 + M_2)} R_p \right], \quad (16)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – массы имплантированных атомов и атомов подложки.

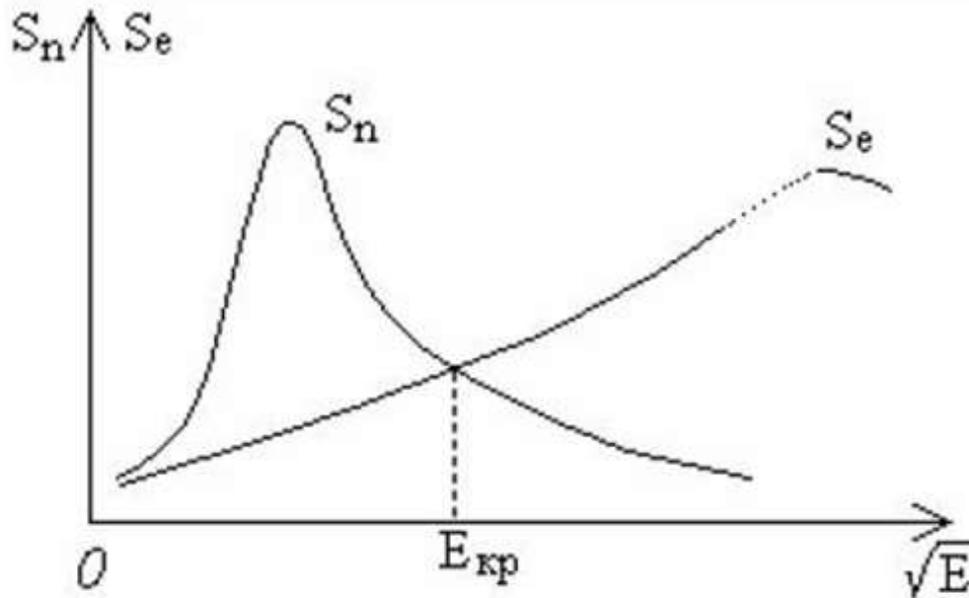


Рисунок 7. Зависимость  $S_n$  и  $S_e$  от энергии ионов.

Распределение пробегов ионов, т.е. профиль концентрации имплантированной примеси по глубине мишени, по теории ЛШШ описывается распределением Гаусса (рис. 8а). Для построения гауссова распределения требуются лишь два первых момента – проективный пробег  $R_p$  и продольный страгглинг  $\Delta R_p = (\mu_2)^{1/2}$ , где  $\mu_n$ - центральный момент  $n$ -ого порядка распределения  $f(x)$ , который определяется выражением

$$\mu_n = \int_{-x}^x (x - R_p)^n f(x) dx, n = 2, 3, 4, \dots \quad (17)$$

Профиль концентрации имплантированной примеси

$$N(x) = \frac{D}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right], \quad (18)$$

где  $x$  – расстояние от поверхности вглубь мишени,  $D = j \cdot t$ – доза имплантации,  $j$  – плотность ионного тока,  $t$  – время облучения. Максимальная концентрация примеси будет на глубине  $x = R_p$  [109].

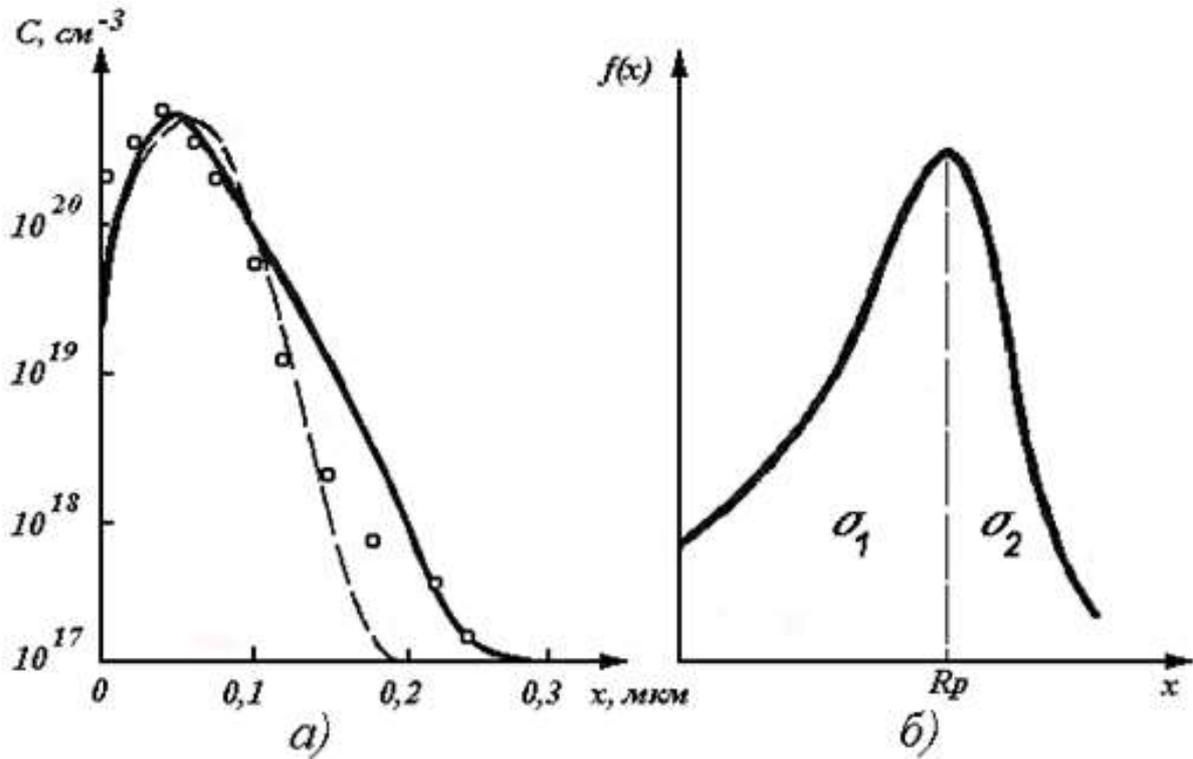


Рисунок 8. Модели ионного легирования мышьяком с энергией 150 кэВ, дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  через  $\text{SiO}_2$  толщиной 50 нм. а) о - эксперимент; — распределение Пирсона; - - - - распределение Гаусса; б) распределение сдвоенная гауссиана.

Ранние экспериментальные исследования показали, что описание симметричной гауссианой существенно отличается от экспериментальных профилей для большинства ионов, как в кремнии, так и в других полупроводниках. Было найдено, что профили большинства внедренных ионов асимметричны в аморфных и кристаллических мишенях. Большинство экспериментальных данных хорошо аппроксимируется “сдвоенной гауссианой” – гауссианой с различными дисперсиями на левом и правом плечах распределения (рис. 8б).

Таким образом, в рассматриваемом методе моделирования профиль внедренной примеси задается аналитически с помощью формулы

$$N(x) = \frac{D \cdot f(x)}{\int_0^{\infty} f(x) dx}, \quad (19)$$

где  $f(x)$  – функция распределения примеси, которая имеет вид:

$$f(x) = \begin{cases} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\sigma_1^2}\right], & x \leq R_p, \\ \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\sigma_2^2}\right], & x > R_p. \end{cases} \quad (20)$$

Еще более точное согласие с экспериментом дает распределение Пирсона четвертого порядка (рис. 8а). В общем виде распределение Пирсона определяется уравнением:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{(x - a_0)f(x)}{b_0 + b_1x + b_2x^2}, \quad (21)$$

где функция распределения  $f(x)$  удовлетворяет соотношению

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = 1. \quad (22)$$

В уравнении (21)  $a_0, b_0, b_1, b_2$  – константы, которые могут быть выражены с помощью четырех центральных моментов функции распределения (22). Первый момент  $\mu_1$  характеризует среднюю проекцию пробега ионов:

$$\mu_i = R_p \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx. \quad (23)$$

Для  $i = 2, 3, 4$ :

$$\mu_i = \int_{-\infty}^{\infty} (x - R_p)^i f(x)dx, \quad (24)$$

откуда константы уравнения (21) приобретают вид:

$$\begin{aligned} a_0 &= -\frac{\Delta R_p \cdot \gamma(\beta + 3)}{A} = b_1, \\ b_0 &= -\frac{\Delta R_p \cdot (4\beta - 3\gamma^2)}{A}, \\ b_2 &= -\frac{2\beta - 12\gamma^2 - \Delta R_p}{A}, \\ A &= 10\beta - 12\gamma^2 - 18. \end{aligned} \quad (25)$$

Так, распределение Пирсона четвёртого порядка задается уравнением (19), где

$$\begin{aligned} f(x) &= k \left[ b_2(x - R_p)^2 + b_1(x - R_p) + b_0 \right]^{1/b_2} \cdot \\ &\exp \left[ -\frac{\frac{b_1+2a}{b_2} \cdot \arctg \frac{2b_2(x-R_p)}{\sqrt{4b_2b_0-b_1^2}}}{\sqrt{4b_2b_0-b_1^2}} \right], \end{aligned} \quad (26)$$

где  $k$  – константа нормализации распределения;  $\beta, \gamma$  - коэффициенты, значения которых выбираются из таблицы в соответствии с энергией и типом иона.

При малых расстояниях сближения частиц (менее 0,5 Å) применяли потенциал Циглера—Бирзака—Литтмарка (ZBL), имеющий вид (9) с параметром экранирования

$$a = 0,885a_0(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})^{-1/2}. \quad (27)$$

Однако эта теория дает хорошие результаты только для ядер с малым  $Z$ . При  $29 < Z < 83$  наблюдалось существенное расхождение теоретических и экспериментальных данных [112]. Для золота, европия и иттербия с энергией имплантации меньше 70 кэВ разница в теории и эксперименте превышала 50%, что говорит о неприменимости теории при низких энергиях.

В случае взаимодействия тяжелых ядер необходимо учитывать экранирование ядер обеих взаимодействующих частиц. Этот вопрос был решен О.Б. Фирсовым. В теории Фирсова предполагается, что при столкновении ион и атом временно образуют квазимолекулу, плотность электронов в которой определяется по модели Томаса-Ферми. Ион и атом, образовавшие квазимолекулу, обмениваются между собой внешними, слабосвязанными электронами. В результате часть кинетической энергии иона передается атому. Он оценил границы, между которыми заключена энергия электронов при наличии двух ядер, и показал, что в пределах точности модели атома Томаса-Ферми взаимодействие между двумя атомами при  $r < 10^{-8}$  см можно описать потенциалом вида:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi_{TF} \left( \frac{r}{a} \right), \quad (28)$$

где  $\Phi_{TF}$  – функция экранирования Томаса-Ферми-Фирсова для изолированного атома, а параметр экранирования задаётся формулой (11).

### 1.6.2. Радиационные дефекты

Взаимодействие ионов с кристаллической решёткой не ограничивается обменом энергией и торможением. В процессе замедления в зависимости от энергии и массы имплантируемых ионов, а так же от вещества мишени, ион выбивает из узлов решётки определённое количество атомов. Которые в свою очередь, приобретя отличную от нуля кинетическую энергию, так же могут выбить другие атомы – образуется каскад столкновений. Таким образом, происходит накопление вдоль траектории движения иона в твёрдом теле дефектов: вакансий, междоузельных атомов и других более сложных дефектов решётки. Образование радиационных дефектов одна из основных проблем ионной имплантации.

При большом количестве ионов каскады атомных столкновений начинают перекрываться до тех пор, пока не образуется полностью аморфный слой определённой

толщины. Число радиационных дефектов и их распределение зависят от атомного номера иона, энергии, дозы и наличия ориентационных дефектов [113].

Простейшие дефекты – дефекты Френкеля – создаются при смещении атома решётки в междоузлие. При этом возникают вакансии и междоузельный атом. В случае, когда падающий ион смещает два соседних атома, решётки образуется дивакансия. Возможно также образование дивакансии из двух простых вакансий. При слиянии простых дефектов или в процессе отжига могут образовываться дислокации. Дислокации отжигаются только при высокой температуре ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ), а в имплантированных слоях их часть вообще не отжигается.

Другие дефекты могут возникать путём скопления вакансий или междоузельных атомов, а также при взаимодействии вакансий или междоузельных атомов с атомами примеси. Если один падающий ион смещает из узлов решётки большое количество атомов, то в случае, когда это происходит в достаточно малом объёме, возникает локальная аморфная область, называемая кластером.

Число созданных вакансий определяется энергией, затраченной на образование вакансий. На этот процесс расходуется определённая доля энергии ионов. Поэтому максимум кривой распределения радиационных дефектов всегда лежит ближе к поверхности, чем максимум распределения ионов.

При исследовании дефектообразования, прежде всего, необходимо знать распределение дефектов, генерированных в каскадах атомных столкновений.

Один из первых расчётов распределений по глубине вакансий был проведён Павловым и др. [114]. Расчёт был проведён с использованием метода Монте-Карло с учётом электронного торможения при помощи потенциала Бора. Распределение радиационных дефектов Павлов оценивал по распределению образованных вакансий, принимая пороговую энергию смещения равной 30 эВ. Использование метода Монте-Карло при моделировании атомных столкновений – наиболее простой способ решения этой задачи. Именно при использовании этого метода было показано, что максимумы распределений дефектов и примеси не совпадают. Однако при помощи этого метода можно рассчитать распределение и концентрацию только первичных дефектов, то есть без учёта последующих диффузии и рекомбинации.

Другой подход учёта электронного торможения был реализован Брайсом в [115]. Расчёт был проведён в два этапа. Вначале рассчитывается пространственное распределение ионов в процессе торможения. Затем, зная местоположение ионов, сечение взаимодействия и экспериментально измеренное отношение величин энергии, переданной в электронные и

ядерные столкновения, рассчитывается пространственное распределение потерь энергии в ядерных столкновениях.

На рисунке 9 приведено сравнение результатов расчёта по модели Брайса и Павлова для случая имплантации ионов бора с энергией 60 кэВ в кремний. Хорошо видно смещение влево максимума распределения дефектов относительно максимума распределения внедрённой примеси.

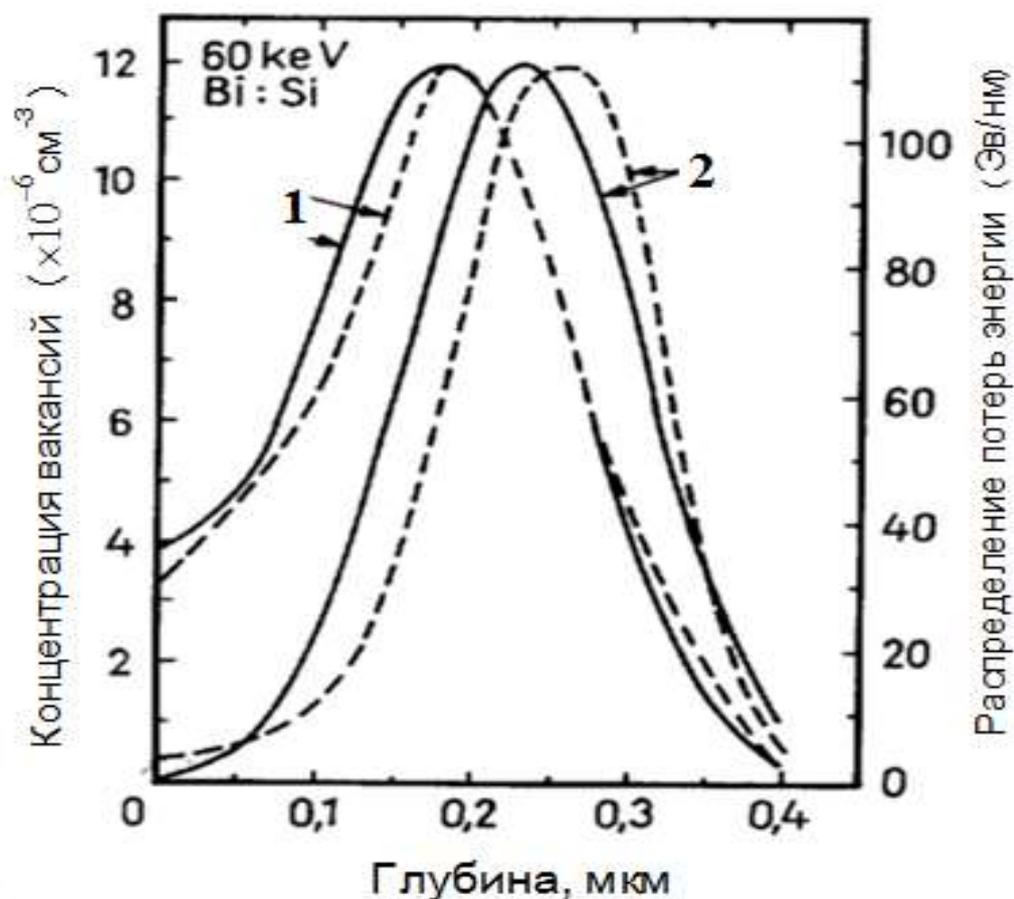


Рисунок 9. Сравнение потерь энергии в атомных процессах, рассчитанных по Брайсу (сплошная линия) с расчётом концентрации вакансий методом Монте-Карло по Павлову (штриховая линия). 1 – распределение дефектов, 2 – распределение внедрённых атомов бора.

Наиболее актуальной на сегодняшний день является модель Норретта, Робинсона и Торренса (НРТ). Модель рассчитывает количество смещений на атом (displacement per atom - dpa) для первичного налетающего атома с заданной энергией [116]. Модель НРТ является признанным на международном уровне стандартным методом вычисления образования дефектов [117-119].

Модель расчёта смещений НРТ даёт общее количество стабильных пар Френкеля, создаваемых первичной частицей с энергией  $E_0$  как:

$$\nu_{NRT} = 0,8T_{dam}(E_0)/2E_d, \quad (29)$$

где  $T_{dam}$  – энергия разрушения (damage energy), представляющая часть энергии первичного атома, рассеиваемой в упругих столкновениях с атомами решётки. Как указано в формуле (29), энергия разрушения является функцией энергии первичной частицы, и отношение  $T_{dam}/E_0$  уменьшается по мере увеличения энергии налетающего атома из-за возрастания вклада электронного торможения при более высоких энергиях [116, 117, 120, 121].  $E_d$  – пороговая энергия смещения – энергия необходимая для создания устойчивой пары Френкеля. Пороговая энергия сильно зависит от кристаллографического направления, поэтому в (29) используется усреднённое по многим кристаллографическим направлениям значение [122].

Именно эта модель положена в основу моделирования профилей распределения дефектов в популярной среди научного сообщества программе SRIM&TRIM.

Таким образом, управляя параметрами ионного пучка (энергия, флюенс и тип иона) мы можем контролируемо вносить изменения в состав и структуру пористого кремния и таким образом изменять его свойства.

### *1.6.3. Влияние ионного облучения на свойства пористого кремния*

Метод ионной имплантации активно используется для модификации материалов, внесения примесей и создания радиационных дефектов с высокой точностью и повторяемостью [13, 123, 124]. Изменяя параметры облучения можно создавать примесные или дефектные слои на заданной глубине и с необходимыми концентрациями. Данный метод широко используется для управления ФЛ пористого кремния. Например, в [125, 126] ионная имплантация используется для улучшения интенсивности и стабильности фотолюминесценции. Показано, что имплантация ионов кремния приводит к увеличению интенсивности ФЛ p-Si в 20 раз, а ионов кислорода – в 6 раз. Облучение гелием приводит к сдвигу полосы фотолюминесценции в коротковолновую область [33], а облучение ионами водорода или азота, наоборот, приводит к красному сдвигу максимума ФЛ [127, 128]. Облучение пористого кремния ионами золота приводит к синему сдвигу максимума полосы ФЛ и увеличению её интенсивности [34]. Имплантация ионов кислорода приводит к появлению ещё одного пика в спектре фотолюминесценции, интенсивность которого возрастает с ростом ионного флюенса [129].

В [130] показано, что ионное облучение может использоваться для значительного увеличения плотности парамагнитных дефектов в концентрациях, достаточных для достижения квазиферромагнетизма в кристаллическом кремнии. Также пористый кремний сам по себе обладает парамагнитными свойствами в связи с наличием дефектов на границе Si-SiO<sub>2</sub> [131]. 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 [132] и биоразлагаемыми [133]. Например, в [86] водные суспензии парамагнитных частиц кремния были использованы в качестве контрастного вещества для магнитно-резонансной томографии (МРТ). В работе [134] показано, что Р<sub>б</sub> центры, являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации, антикоррелируют с фотолюминесценцией, облучение ионами фосфора практически полностью подавляет фотолюминесценцию, но при этом приводит к возрастанию сигнала ЭПР.

Для создания оптоэлектронных приборов на основе пористого кремния другим важным вопросом является стабильность его оптических характеристик. Однако такие структуры, как пористый кремний, обладают развитой поверхностью, покрытой большим количеством водородных и оксидных соединений, и сталкиваются с множеством проблем, связанных с изменением их состава и ухудшением свойств. Это проявляется как в стандартных технологических процессах, связанных с нагревом, адсорбцией паров различных веществ, воздействием направленного излучения, так и в процессе старения в естественных условиях [63-66].

Ионная имплантация является одним из методов улучшения стабильности ФЛ p-Si. Например, в [73, 74] сообщается об увеличении интенсивности фотолюминесценции пористого кремния и ее стабильности в течение одного года, в то время как интенсивность фотолюминесценции необлученного образца за тот же период уменьшилась приблизительно на 40%. Согласно [29] облучение ионами аргона приводит к оксидации поверхности, что способствует стабильности фотолюминесценции, поскольку кислородная пассивация является более стабильной [32]. Также ионная имплантация может использоваться для модификации люминесцентных свойств пористого кремния. Например, в [33] показано, что облучение гелием приводит к сдвигу полосы фотолюминесценции в коротковолновую область, а имплантация ионов золота в пористый кремний приводит к синему сдвигу максимума полосы ФЛ и увеличению её интенсивности [34].

## 2. Аппаратура и методы исследования

### 2.1. Синтез пористого кремния

Пористый кремний получают методом электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты и этанола. Изменяя параметры травления можно изменять параметры структуры, такие как форма и размер пор, толщина стенок, толщина пористого слоя и так далее.

Для получения пористого кремния методом электрохимического травления в качестве анода используется кремниевая пластина. Травление проводится в этаноловом растворе плавиковой кислоты при плотностях тока порядка десятков  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Толщина пленки пористого кремния практически линейно зависит от времени травления и изменяется в пределах от долей до сотен микрометров.

Модели формирования p-Si: токовая модель взрыва, модель области пространственного заряда и модель барьера Шоттки [23]. Считается, что для образования пор необходимы дырки. Во время их образования два атома водорода ( $\text{H}_2$ ) выделяются для каждого растворенного атома Si [135, 136], то есть эффективность тока составляет около двух электронов на растворенный атом Si во время образования пор [136-138]. В [139] представлена следующая модель: барьер Шоттки может быть создан между полупроводником и электролитом, где уровень Ферми находится на границе раздела Si/электролит. Уменьшение высоты барьера Шоттки объясняется усилением электрического поля на кончиках растворенных пор.

Реакции, проходящие при травлении:

1.  $\text{Si} + 2\text{F}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow [\text{SiF}_2]$
2.  $[\text{SiF}_2] + 4\text{F}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + \text{H}_2$

Чистая реакция:  $\text{Si} + 6\text{F}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + \text{H}_2$

В зависимости от размера пор выделяют три типа пористого кремния. Размер пор  $\leq 2$  нм – микропористый; 2 – 50 нм – мезопористый;  $\leq 50$  нм – макропористый.

При периодическом изменении плотности тока при травлении, размер пор в получаемой структуре также будет различным. Размер пор возрастает с ростом плотности тока травления. Также увеличение тока ведёт к удалению неровностей на стенках пор.

Площадь поверхности p-Si, обычно обозначаемая как «удельная площадь поверхности», определяется как доступная площадь твердой поверхности на единицу объема материала. Измеряется при помощи метода газовой адсорбции или гравиметрическим методом. Поверхность практически полностью покрыта гидридами (hydride species). Первичная оксидация после травления приводит к формированию SiO<sub>2</sub>. Позже могут образовываться группы O<sub>x</sub>-Si-H. При реакции HF с кремнием происходит изменение pH раствора. Затормаживается окисление p-Si. Окисление более быстрый процесс, чем травление – образование SiO<sub>x</sub> и H<sub>y</sub>SiO<sub>x</sub> в аморфном SiO<sub>2</sub>.

В данной работе рассматриваются два типа пористого кремния: мезопористый и макропористый. После получения, плёнки пористого кремния были подвергнуты ионной имплантации.

## 2.2. Ионная имплантация

Облучение проводилось на ускорителе HVЕЕ-500. Линия имплантации содержит системы фокусировки ионного пучка и сканирования мишени, а также ловушку нейтральных частиц.

Методика ионной имплантации и *in situ* спектроскопии резерфордского обратного рассеяния реализована на базе ускорителя ионов на энергии до 500 кэВ совместной лаборатории физического факультета, НИИЯФ МГУ и ОАО «Тензор». На данной экспериментальной установке можно проводить экспериментальные работы по имплантации однозарядными ионами от 1 до 250 а.е.м. с энергией до 500 кэВ, а также исследовать состав, профиль распределения примесей и кристаллическое совершенство мишеней с помощью методики РОР ионами H<sup>+</sup> или He<sup>+</sup> с энергией до 500 кэВ, либо He<sup>++</sup> с энергией до 1 МэВ [140].

Ускорительный комплекс состоит из базовой части, ионопровода, экспериментальной камеры и спектрометрического тракта.

### 2.2.1. Базовая часть ускорителя

Схема базовой части ускорителя представлена на рисунке 10. Источник ионов (модель SO 45) - (1) позволяет получать интенсивные пучки ионов с широким диапазоном масс при использовании газовых рабочих веществ. Камера предускорения (2) включает в себя систему вытягивания ионов из источника и узел линзы. Предускорение осуществляется напряжением вытягивания, составляющим 10, 20 или 30 кВ. Система вакуумной откачки (3) включает в себя два турбомолекулярных насоса (ТМН) с форвакуумными насосами и все необходимые вакуумные затворы. Один ТМН размещен внутри высоковольтного терминала. Этот насос, а

также соответствующий вакуумметр, находятся под высоким напряжением. Данные о вакууме передаются на пульт управления по световодам. Второй ТМН расположен после ускорительной трубки и находится под потенциалом земли.

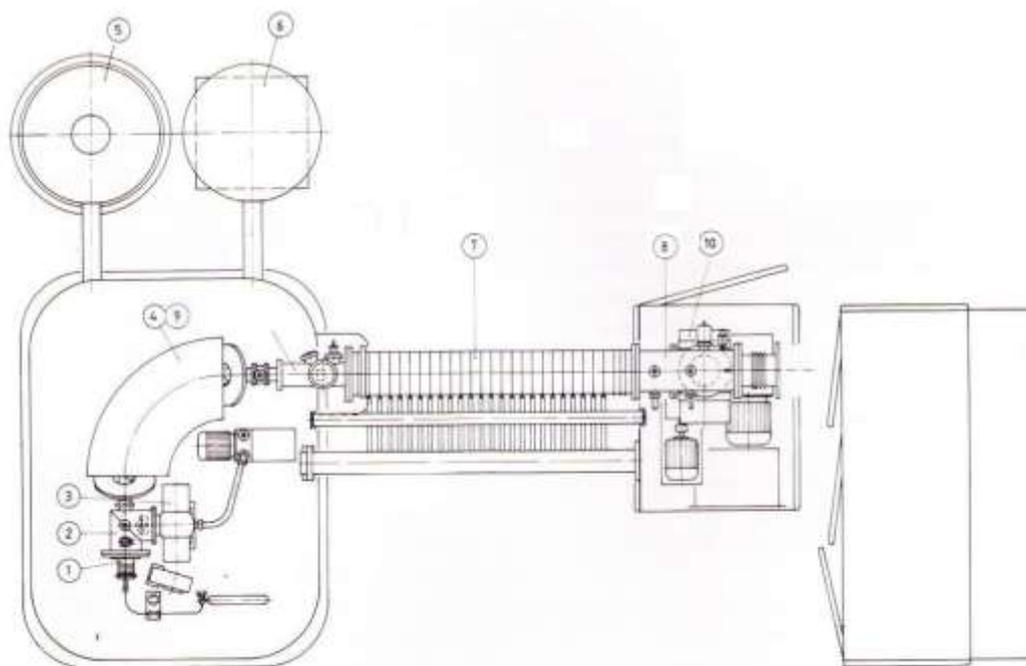


Рисунок 10. Схема базовой части ускорителя HVEE 500

Анализирующий магнит (4) с двойной фокусировкой поворачивает на  $90^\circ$  пучок ионов с массами от 1 до 250 а.е.м. и обладает дисперсией не хуже 500 М/мм. Ток магнита дистанционно контролируется с пульта управления. Мотор-генератор (5) снабжает электроэнергией всю аппаратуру в высоковольтном терминале. Мощность достаточна для работы любого типа ионного источника. Мотор-генератор является самостоятельным агрегатом, так что на высоковольтный терминал не передается никакой вибрации. Система ускорения включает в себя источник высокого напряжения (6) на 500 кВ, который подключен кабелем к высоковольтному терминалу ускорителя. Ускоряющее напряжение плавно регулируется от 0 до 470 кВ. Оно подается с резисторного делителя на электроды ускорительной трубки (7) и позволяет с учетом напряжения предускорения 30 кВ получить максимальную энергию однозарядных ионов 500 кэВ.

Электрическая триплетная линза (8) размещена в вакуумоводе после ускорительной трубки. Масс-калькулятор (9) обеспечивает непрерывную индикацию массы ускоряемых ионов. На вход блока поступают данные о напряжении предускорения и о величине магнитного поля в анализаторе (от холловского датчика). Мини-компьютер рассчитывает массу иона и эта

информация передается на пульт управления, где отображается в цифровом виде на дисплее. Интегратор тока (10) измеряет ток пучка в мкА, интегрирует ток по времени и, таким образом, измеряет заряд, попавший на мишень, в мкКл (дозу).

Интегратор оборудован 6-разрядным ручным селектором, который позволяет заранее задать дозу в мкКл. Прибор сигнализирует о наборе дозы и этот сигнал можно использовать для увода пучка ионов с мишени.

### 2.2.2. Ионопровод

На рисунке 11 представлена схема экспериментального тракта.

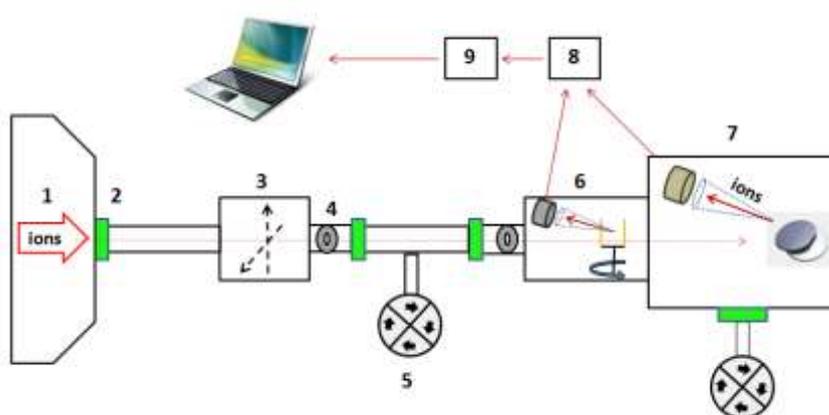


Рисунок 11. Схема экспериментального тракта. 1 – направляющий магнит, 2 – вакуумные затворы, 3 – квадрупольная триплетная линза, 4 – прямоугольная диафрагма, 5 – вакуумная система, 6 – система мониторинга, 7 – экспериментальная камера, 8 – предусилитель-формирователь, 9 – усилитель.

После прохождения направляющего магнита (1) ускоренный пучок попадает в экспериментальный тракт, где он фокусируется квадрупольной триплетной линзой (3) и, при необходимости, может быть отклонён по вертикали электродами, на которые подается напряжение до 2,5 кВ. Далее пучок коллимируется системой из двух прямоугольных диафрагм (4) с регулируемыми размерами (от 0×0 до 20×20 мм), после чего попадает в экспериментальную камеру (7), пролетая через систему мониторинга (6). При размерах диафрагм 1×1 мм, расходимость пучка составляет 0,12° и растёт с увеличением размеров отверстий. Система вакуумной откачки содержит два турбомолекулярных насоса (5) в сочетании с форвакуумными насосами и вакуумные затворы (2). Для быстроты проведения экспериментов предусмотрена возможность предварительной откачки камеры дополнительным форвакуумным насосом. Рабочее давление в камере достигает порядка  $10^{-7}$  мбар. Давление

остаточных газов измеряется с помощью манометра Пирани (низкий вакуум) и ионизационного вакуумметра (высокий вакуум).

### 2.2.3. Экспериментальная камера и измерительный тракт

Попав в экспериментальную камеру ионы взаимодействуют с мишенью. И в случае спектроскопии РОР, лёгкие ионы гелия или водорода рассеиваются на ней и регистрируются при помощи кремниевого поверхностно-барьерного детектора.

Полупроводниковый детектор - это детектор частиц, основным элементом которого является р-п-переход. Полупроводниковый детектор состоит из слоя полупроводника с нанесёнными на него с обеих сторон металлическими электродами, на которые подаётся напряжение. При попадании рассеянной частицы в полупроводник в нём в результате ионизации образуются неравновесные носители заряда - электроны и дырки, которые под воздействием электрического поля перемещаются к электродам. В результате в электрической цепи, соединённой с полупроводниковым детектором, возникает импульс тока.

Заряд, попадающий на исследуемый образец, регистрируется с помощью интегратора тока, однако такой метод не является универсальным, так как мы не можем регистрировать ток с диэлектрических образцов. Так же при данном методе измерения нельзя учесть вклад вторичной электронной эмиссии с образца в измеряемое значение тока. В связи с этим для контроля числа падающих ионов была спроектирована и изготовлена система, состоящая из вращающейся алюминиевой рамки, на которую методом термического осаждения нанесен тонкий слой золота толщиной 50 нм, и кремниевого поверхностно-барьерного детектора. Рамка приводится в движение гистерезисным двигателем с экранированными полюсами. При вращении рамка периодически перекрывает пучок, при этом детектор регистрирует рассеянные ионы. Из сигналов с детектора пересчитываются те, которые соответствуют ионам, рассеянным от золота. По количеству этих импульсов рассчитывается поток ионов, падающих на образец.

Импульсы с кремниевого поверхностно-барьерного детектора поступают на зарядово-чувствительный предусилитель-формирователь (8). Зарядово-чувствительный предусилитель-формирователь разработан для того, чтобы обеспечить максимальную разрешающую способность по энергии, при использовании любой выходной цепи. Предусилитель преобразует входной сигнал с детектора в резко возрастающий импульс, спадающий по экспоненте. Напряжение смещения детектора подаётся на предусилитель с блока генератора смещения. Также на предусилитель может быть подан сигнал с генератора импульсов для тестирования и калибровки измерительного тракта.

С предусилителя сигнал проходит через усилитель (9), выходные импульсы которого имеют полугауссову форму (semi-Gaussian-shaped), что приводит к улучшению шумовых характеристик и уменьшению времени разрешения усилителя, что позволяет увеличить скорость счёта. После этого сигнал поступает на многоканальный амплитудный анализатор. Используемый анализатор регистрирует импульсы различной высоты (5мВ – 10В) и записывает их в соответствующий канал, таким образом формируя спектр. Далее через последовательный порт спектр передаётся на компьютер.

Гониометр осуществляет вращение образца вокруг трёх осей и поступательное перемещение в вертикальном направлении, что позволяет использовать для измерения различные участки поверхности образца без изменения ориентации (рис. 12). Угловые перемещения производятся с помощью шаговых двигателей, причём вращение осуществляется с шагом  $0,02^\circ$ , а вертикальное перемещение с шагом 0,1 мм в диапазоне 20 мм. Точность выполнения поворотов на большие углы не хуже 1%.

Угловое положение детектора относительно мишени можно изменять в плоскости рассеяния по окружности, центр которой совпадает с центром вращения гониометра. Также можно варьировать расстояние детектора от мишени. Управление шаговыми двигателями осуществляется дистанционно с помощью компьютерной программы, разработанной на языке программирования LabVIEW.



Рисунок 12. Гониометр и система мониторинга.

После ионного облучения было проведено исследование образцов, описанными ниже методами.

## 2.3. Исследование образцов

### 2.3.1. Резерфордовское обратное рассеяние

Методика резерфордовского обратного рассеяния (ROR) в сочетании с каналированием позволяет получать информацию об элементном составе и структуре образца. Данный метод анализа был реализован на ускорителе HVEE-500 в Лаборатории ионно-пучковых нанотехнологий МГУ.

В основе этого метода лежит классическое рассеяние в поле центральных сил. Ионы с энергией в несколько мегаэлектронвольт испытывают столкновения при малых значениях прицельного параметра и отклоняются хорошо известными силами кулоновского отталкивания, действующими между положительно заряженными ядрами налетающих частиц и атомов мишени.

При работе с монокристаллическими мишенями, снятие спектра может проводиться в двух режимах: в режиме, при котором ионы движутся в направлении, не содержащем открытых каналов, и в режиме каналирования, когда направление распространения пучка совпадает с кристаллографическим направлением. Атомы кристаллической решетки вдоль основных кристаллографических направлений формируют каналы. Каждый из них ограничивается несколькими плотноупакованными атомными рядами. Частица, которая попала в такой канал, может проникать значительно глубже, чем в изотропном теле.

В качестве сканирующих частиц использовались ионы  $H^+$  и ионы  $He^+$ . Использование ионов водорода позволяет проводить анализ структуры образца на глубину до 3 мкм, а использование ионов гелия – только до 0,5 мкм. Сканирование более тяжёлыми ионами гелия позволяет проводить элементный анализ с более высоким разрешением по глубине (20 нм), чем при использовании ионов водорода (40 нм).

Теперь подробно рассмотрим метод спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния. Этот метод позволяет получать количественную и качественную информацию о химическом составе образца, информацию о его кристаллической структуре, как функцию глубины. Он достаточно давно используется в ядерной физике для определения состава мишеней путем анализа энергетических спектров обратно рассеянных частиц. Аналитические возможности резерфордовского рассеяния легких частиц получили широкое применение в различных областях физики и техники, начиная от электронной промышленности и заканчивая исследованиями структурных фазовых переходов в высокотемпературных соединениях [141, 142].

### Физические основы метода

В основе этого наиболее простого и точного метода лежит классическое рассеяние в поле центральных сил. Ионы с энергией в несколько мегаэлектронвольт испытывают столкновения при малых значениях прицельного параметра и отклоняются хорошо известными силами кулоновского отталкивания, действующими между положительно заряженными ядрами налетающих частиц и атомов мишени [110].

На рисунке 13а) представлена принципиальная схема экспериментальной установки для РОР и схема упругого столкновения частиц. При обратном рассеянии Резерфорда пучок моноэнергетических частиц направляется на поверхность объекта исследования. Сталкиваясь с атомами мишени, частицы рассеиваются назад и попадают в детектор-анализатор, измеряющий энергии частиц. При столкновении энергия передаётся от движущейся частицы неподвижному атому мишени; уменьшение энергии рассеянной частицы зависит от её массы и массы атома мишени и позволяет идентифицировать атом мишени.

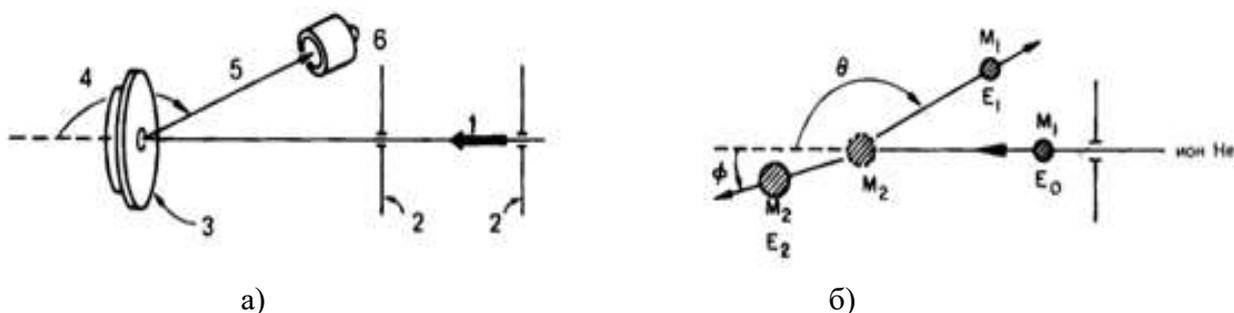


Рисунок 13. а) Схема экспериментальной установки для РОР: Коллимированный пучок ионов гелия падает на плоский образец. Частицы, рассеянные под углом  $\theta$ , регистрируются полупроводниковым детектором ядерных частиц. Вся установка находится в вакууме. 1 – пучок ионов  $\text{He}^+$  с энергией порядка нескольких МэВ; 2 – коллиматоры; 3 – образец; 4 – угол рассеяния  $\theta$ ; 5 – рассеянный пучок; 6 – детектор ядерных частиц; б) геометрия парного столкновения.

Пусть пучок сканирующих ионов состоит из частиц массой  $M_1$ , зарядом  $Z_1$  и энергией  $E_0$ . Частицы пучка сталкиваются с мишенью, которая состоит из покоящихся атомов неизвестного элемента массой  $M_2$  (рис. 13 б). Определить что это за элемент можно записав законы сохранения энергии и импульса для частиц пучка, рассеивающихся на поверхности образца. Решая полученную систему уравнений можно определить отношение энергии  $E_1$  частицы после упругого рассеяния на угол  $\theta$  на атоме мишени  $M_2$  к ее значению до столкновения  $E_0$ . Это отношение называется кинематическим фактором, обозначается  $K_{M_2}$  и дается выражением (30).

$$K_{M_2} = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_2 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2, \quad (30)$$

Таким образом после рассеяния на поверхности, частицы, попадающие в детектор, будут иметь энергию  $K_{M_2} E_0$ , то есть зная массу, начальную и конечную энергии частиц пучка и угол рассеяния можно определить элемент на котором произошло рассеяние по области спектра, соответствующей началу сигнала от элемента.

Часть ионов в пучке будет отражаться от поверхности с энергией  $K_{M_2} E_0$ , а часть пройдет вглубь, рассеиваясь затем на атомах мишени (рис. 14). Если энергии частиц анализирующего пучка достаточно для того, чтобы достичь задней поверхности мишени, то рассеянные атомами этой поверхности частицы будут иметь энергию  $E_1$ . Общая картина рассеянных от пленки ионов представляет собой энергетический спектр обратно рассеянных частиц. В случае присутствия на поверхности пленки примеси, масса атомов которой равна  $M_3$ , на энергетических спектрах обратного рассеяния появится пик в области энергий  $K_{M_3} E_0$ . Пик будет расположен в низкоэнергетической области спектра, если  $M_3 < M_2$  и в высокоэнергетической если  $M_3 > M_2$ .

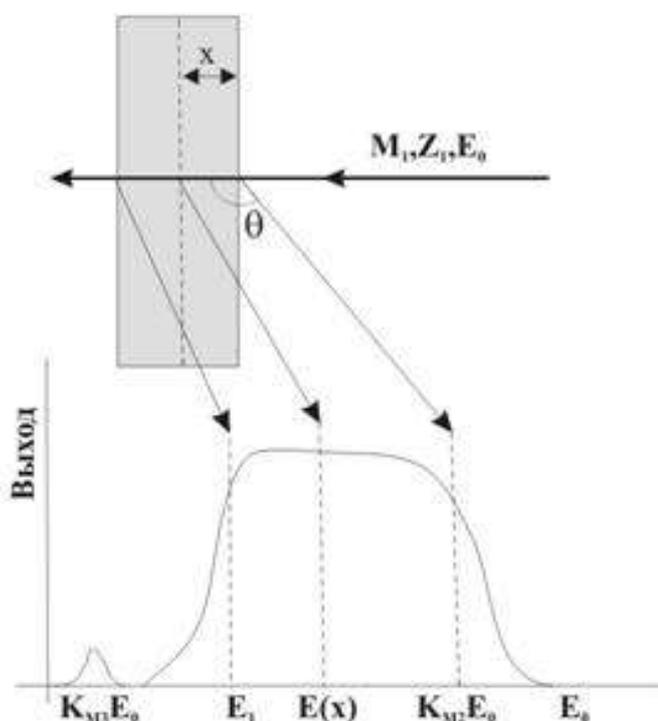


Рисунок 14. Схема применения метода обратного резерфордского рассеяния.

Различие в высотах пиков (что позволят нам определять относительные концентрации) объясняется разницей в сечениях рассеяния на различных элементах. Величина сигнала от элемента примеси в мишени, или площадь под пиком, определяется выражением:

$$A = q\Omega\sigma(Nx), \quad (31)$$

где  $(Nx)$  - слоевое содержание элемента ( $1/\text{см}^2$ ),  $\sigma$  - среднее дифференциальное сечение рассеяния анализирующих частиц на атомах в детектор с телесным углом  $\Omega$  ( $\text{см}^2/\text{ср}$ ),  $q$  - полное число анализирующих частиц, попавших в мишень за время измерения спектра. Из соотношения (31) следует, что при стандартных условиях эксперимента (т.е. при постоянных  $\Omega$  и  $q$ ) величина сигнала пропорциональна  $\sigma$ . Для вычисления среднего дифференциального сечения можно воспользоваться формулой:

$$\sigma \sim \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \quad (32)$$

Из последней формулы следует, что величина сигнала в спектрах обратного рассеяния зависит от порядкового номера элемента как  $Z^2$ .

Ширина пика определяет глубину, на которую проникает внедрённая примесь, или, в случае плёнки, её толщину. Для этого регистрируется разница в энергии частиц  $\Delta E$ , рассеянных атомами, находящимися на разной глубине. Шкала глубины устанавливается энергетическими потерями  $dE/dx$  лёгких ионов высоких энергий при их прохождении через образец. Эти потери прямо пропорциональны пройденной ионами толщине вещества. Рассмотрим процесс рассеяния частиц на большой угол на глубине и на поверхности. Пусть на мишень падает частица с энергией  $E_0$  под углом  $\theta_1$ . Детектор, расположенный под углом  $\theta_2$ , регистрирует частицы, рассеянные на поверхности и на глубине  $x$ .

Потери энергии для частицы, рассеивающейся на глубине  $t$  и попавшей в детектор, складываются из трёх компонент: потери энергии  $\Delta E_{\text{вх}}$  в результате электронного торможения на траектории входа в вещество, уменьшение энергии при упругом рассеянии, потери энергии в результате электронного торможения на траектории выхода из вещества. Таким образом, конечная энергия частицы равна:

$$E_1 = E_0 - \Delta E, \text{ где } \Delta E = x \left[ K_{M_2} \frac{1}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{вх}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{вых}} \right]. \quad (33)$$

Выражение в квадратных скобках обычно называют фактором энергетических потерь и обозначают как  $\langle S \rangle$ .

### Снятие спектра в режиме каналирования

При работе с монокристаллическими мишенями, снятие спектра может проводиться в двух режимах: в режиме, при котором ионы движутся в направлении, не содержащем открытых каналов, и в режиме каналирования, когда направление распространения пучка совпадает с кристаллографическим направлением.

Атомы кристаллической решетки вдоль основных кристаллографических направлений формируют каналы. Каждый из них ограничивается несколькими плотноупакованными атомными рядами. Частица, которая попала в такой канал, может проникать значительно глубже, чем в изотропном теле. Это связано с тем, что такая частица при колебаниях в канале испытывает только скользящие соударения с его стенками [106]. Критический угол каналирования, то есть максимальный угол отклонения траектории частицы от направления канала, при котором ещё возможно каналирование, определяется следующим образом:

$$\psi_c = \left( \frac{U(r_{min})}{E} \right)^{1/2}, \quad (34)$$

$$\text{где } U(r) = \frac{3Z_1Z_2e^2a^2}{4\pi\epsilon_0dr^2}.$$

При исследовании образцов методом РОР в направлении каналирования выход обратно рассеянных ионов резко уменьшается примерно на два порядка в результате того, что каналированные частицы не могут подойти достаточно близко к атомным ядрам и подвергнуться резерфордскому рассеянию на большой угол [110]. Отношение величины этого выхода к уровню сигнала, измеренному для углов больше критического, т.е. в отсутствие каналирования, называют минимальным выходом  $\chi_{min}$ . Чем ниже значение  $\chi_{min}$ , тем выше качество кристаллической структуры образца.

Поэтому определение направления каналирования происходит следующим образом: установленный под небольшим углом (2-3 градуса) по отношению к пучку, образец отклоняется по углу  $\alpha$  (рис. 12). Каждые 20 шагов двигателя, что соответствует углу  $0,4^\circ$ , образец останавливался и в течение 10 секунд регистрируется спектр рассеянных ионов. При этом в процессе поворота образца пучок на него не падает. Из снятого РОР спектра выделяется участок, на котором рассчитывается интегральный выход ионов. Минимум кривой выхода, соответствующий главной кристаллографической оси, определяется, и затем производится сканирование в области минимума с меньшими интервалами – 10 шагов, что соответствует углу  $0,2^\circ$ . Далее гониометр устанавливается в положение, соответствующее наименьшему

интегральному выходу и производится такое же сканирование по углу  $\theta$ . Для более точных вычислений после сканирования по углу  $\theta$  производилось еще одно определение наименьшего выхода по углу  $\alpha$ .

### *Определение энергетического разрешения методики*

Есть два пути для определения энергетического разрешения методики: использование эталонных образцов и использование радиоактивных элементов. В качестве эталонных образцов, как правило, используют тонкие плёнки, напыляемые на массивные подложки. Однако этот метод обладает рядом недостатков: процессы напыления и роста тонких плёнок являются случайными и, поэтому толщина плёнки может быть различной при одних и тех же условиях эксперимента, так же, со временем, значительное влияние могут оказать процессы диффузии в образце. Метод, использующий радиоактивные элементы, в этом случае, является предпочтительным, поскольку процессы распада хорошо изучены.

Для оценки энергетического разрешения измерительного тракта нами был использован радиоактивный препарат  $^{239}\text{Pu}$ . Он устанавливался в экспериментальную камеру на место образца. Спектр испускаемых им  $\alpha$ -частиц записывался при давлении  $10^{-5}$  мбар. Энергетическое разрешение измерительного тракта вычислялось по полной ширине на половине высоты моноэнергетической линии плутония. На рисунке 15 представлен полученный спектр.

Согласно теоретическим данным [143] в спектре  $^{239}\text{Pu}$  должны быть различимы три пика:

5156,59 кэВ (вероятность 70,77%),

5144,3 кэВ (вероятность 17,11%),

5105,5 кэВ (вероятность 11,94%).

В пределах нашего эксперимента различимы только пики с энергиями 5156,59 кэВ и 5105,5 кэВ, что говорит о том, что разрешение методики менее 50 кэВ. Оценочное разрешение детектора по спектру  $^{239}\text{Pu}$  равно 24 кэВ (рис. 15).

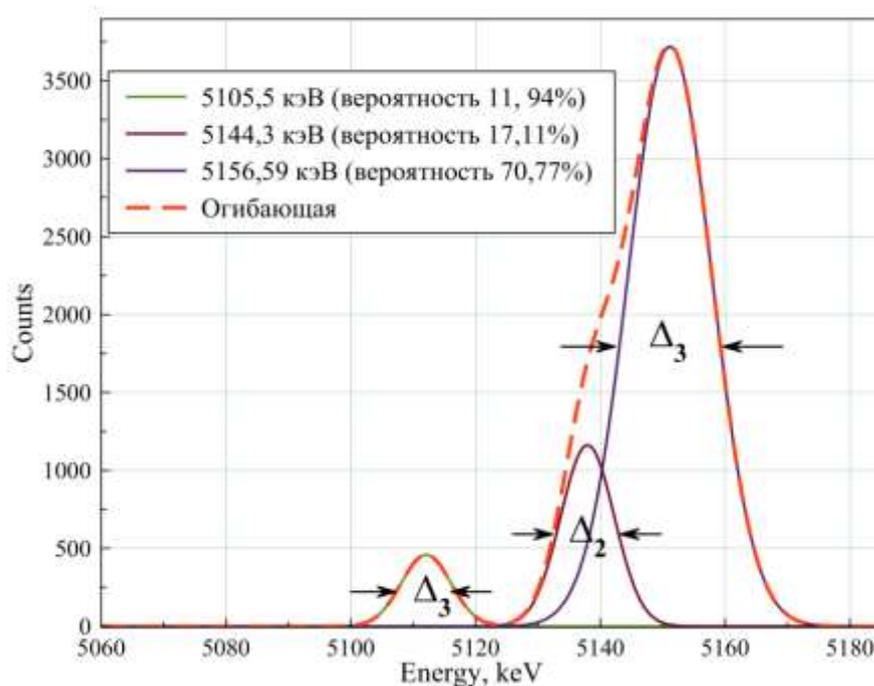


Рисунок 15. К определению энергетического разрешения методики.

### 2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия

При помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (или растровой электронной микроскопии) можно получать изображения поверхности образца с высоким пространственным разрешением (до 0,4 нанометра), а также информацию о составе и строении тонких приповерхностных слоёв. В СЭМ изображение формируется при помощи пучка электронов, сфокусированных в «зонд» малого диаметра, который последовательно сканирует поверхность исследуемого объекта.

Принципиальная блок-схема устройства сканирующего электронного микроскопа представлена на рисунке 16 [144]. Электронная пушка формирует пучок электронов с током в диапазоне от микроампер до миллиампер и кроссовером (минимальным сечением пучка) порядка 10 мкм. Затем этот пучок фокусируется при помощи системы линз. Сканирование образца пучком электронов осуществляется при помощи отклоняющей системы (две магнитные катушки), также на этом этапе осуществляется окончательная фокусировка электронного пучка на образце. Образец сканирует электронный зонд с диаметром обычно менее 10 нм и током в диапазоне от пикоампера до единиц наноампер. Выбитые из образца вторичные электроны собирает коллектор, этот сигнал после усиления модулирует пучок в электронно-лучевой трубке с синхронной разверткой, и на экране такого дисплея формируется растровое изображение исследуемой поверхности образца.



Рисунок 16. Блок-схема растрового электронного микроскопа.

В сканирующей микроскопии используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратнорассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец. Для каждого вида излучения подбирается детектор определённого типа и энергетического диапазона. Изображением поверхности в сканирующем электронном микроскопе будет являться двумерная карта снимаемого сигнала [145].

Основным применением сканирующей электронной микроскопии является визуализации топографии и карты распределения элементов на поверхности. В режиме вторичных электронов электроны с энергией в несколько эВ регистрируются при помощи направленного детектора. Благодаря угловой зависимости выхода вторичных электронов и эффекта затенения изображение во вторичных электронах показывает топографию поверхности. При измерениях в режиме обратно рассеянных электронов контраст обуславливается зависимостью коэффициента обратного рассеяния от атомного номера элемента. Выделяя соответствующий некоторому элементу оже-пик или пик характеристических потерь можно получить карту пространственного распределения данного элемента по поверхности.

Для измерений топологии поверхности массивных образцов до и после модификации ионными пучками использовался электронный сканирующий микроскоп (СЭМ) CarlZeiss Ultra55, FEG SEM TESCAN LYRA, оснащенный приставкой сфокусированного пучка (ФИП-СЭМ) и приставкой рентгеновского микроанализа, LEO1455VP, оснащенный рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA X-act, а также двулучевая система, сочетающая в себе сфокусированный ионный пучок и СЭМ, Quanta 3D FEG

СЭМ CarlZeiss Ultra55 оборудован электронной колонной Gemini с возможностью варьирования ускоряющего напряжения от 200 эВ до 30 кэВ, оснащенный набором диафрагм размерами 7,5 мкм, 10 мкм, 20 мкм, 30 мкм, 60 мкм, 120 мкм. Это позволяет получать размер сфокусированного пятна в несколько единиц нанометров при рабочем расстоянии 2-5 мм. Данный СЭМ в пределе позволяет получить разрешение  $\sim 1$  нм при энергии электронного пучка 30 кэВ. Таким образом, СЭМ CarlZeiss Ultra55 предполагается использовать для получения изображения топологии поверхности с нанометровым разрешением.

### 2.3.3. Комбинационное рассеяние света

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) используются при исследовании строения молекул, их колебательных и вращательных состояний, межмолекулярных взаимодействий и иных молекулярных процессов. С помощью спектров КРС можно измерять частоты собственных колебаний молекул и кристаллов. Это открывает широкие возможности для идентификации веществ и исследования происходящих в них превращений под влиянием внешних воздействий. Одно и то же вещество может иметь несколько модификаций, скажем, углерод бывает в форме графита, алмаза, аморфной фазы. Химический или спектральный анализы не дают возможности отличить эти фазы, но спектры КРС для них будут различаться, поскольку для комбинационного рассеяния важен не только химический состав вещества, но и его структура. С помощью КРС можно изучать процессы плавления кристаллов и кристаллизации жидкостей, исследовать химические реакции в растворах, фиксировать появление на поверхности твердых тел тонких пленок и характеризовать их структуру, и т. д. Изменение температуры, давления и других внешних факторов приводят к изменению симметрии решетки некоторых кристаллов (структурные фазовые превращения). Перестройка кристаллической решетки, естественно, приводит к изменению ее колебательного спектра, и КРС является тонким инструментом для анализа этих превращений.

#### *Основные принципы*

Обычно под комбинационным рассеянием света понимается появление дополнительных комбинационных линий, соответствующих изменениям во вращательном и колебательном движении атомов в молекуле или в кристаллической решетке [146].

Для получения спектров КРС используется источник света, обладающий интенсивными редкими линиями в видимой области спектра. Свет источника, после рассеяния на образце попадает в спектрограф или в спектрометр. Спектр комбинационного рассеяния образуется около возбуждающей линии в виде двух групп, симметрично расположенных «красных»

(стоксовских) и «фиолетовых» (антистоксовских) спутников (рис. 17). Красные спутники расположены с длинноволновой стороны от возбуждающей линии, а фиолетовые – с коротковолновой, причём красные спутники значительно интенсивнее фиолетовых. Поэтому они обычно и используются в различных исследованиях.

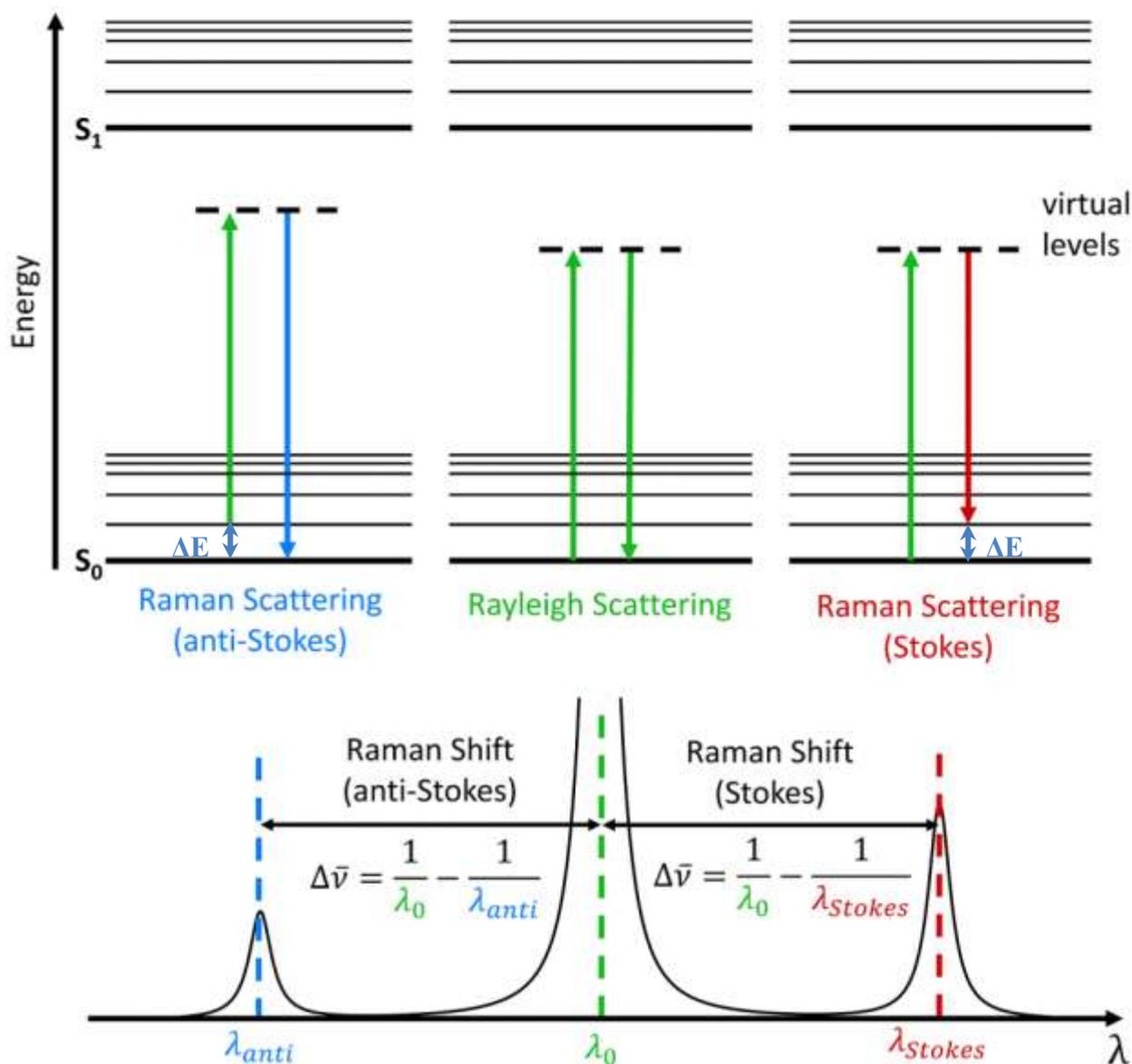


Рисунок 17. Диаграмма энергетических уровней и схематическое изображение спектра комбинационного рассеяния света

Колебания молекулы определяются её внутренними степенями свободы. Каждой внутренней степени свободы молекулы соответствует своё нормальное (или собственное) колебание [92]. В каждом нормальном колебании может участвовать большое число атомов, которые колеблются с одинаковой частотой и фазой. Различные колебания молекулы энергетически независимы друг от друга. Поэтому общая колебательная энергия молекулы

аддитивно складывается из энергий отдельных нормальных колебаний. Двухатомная молекула имеет лишь одно нормальное колебание, представляющее собой периодическое изменение расстояния между ядрами атомов. Многоатомные молекулы имеют несколько нормальных колебаний, поэтому в их спектре наблюдается набор частот. Характер колебания молекул и число частот, наблюдаемых в спектре, зависят не только от числа атомов, но и от симметрии равновесной конфигурации молекул.

Для явления комбинационного рассеяния света существенное значение имеет поляризуемость  $\alpha$  молекулы, характеризующая способность её электронной оболочки смещаться при взаимодействии со световой волной. При колебаниях атомов электронная оболочка молекулы деформируется. Деформированная и недеформированная оболочки неодинаково смещаются под воздействием световой волны. Поэтому поляризуемость  $\alpha$  молекулы является функцией межатомного расстояния  $q$ .

Поляризуемость молекулы можно разложить в ряд около равновесного положения ядер  $q_0$ :

$$\alpha(q) = \alpha(q_0) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=q_0} (q - q_0) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n \alpha}{dq^n}\right)_{q=q_0} (q - q_0)^n \quad (35)$$

Пусть на молекулу падает световая волна  $E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t + \varphi)$ . Под её воздействием в молекулу будет индуцироваться дипольный момент

$$P = \alpha(q)E(t) = \alpha(q_0)E(t) + \Delta\alpha(q)E(t), \quad (36)$$

где  $\Delta\alpha(q) = \alpha(q) - \alpha(q_0)$  – характеризует дополнительную поляризуемость молекулы, возникающую вследствие колебания её ядер и деформации электронной оболочки.

Первый член в (36)

$$P_0 = \alpha(q_0)E(t) = \alpha(q_0)E_0 \cos(2\pi\nu_0 t + \varphi) \quad (37)$$

характеризует когерентное релеевское рассеяние с частотой возбуждающего света  $\nu_0$ . Дополнительный индуцированный момент  $\Delta P = \Delta\alpha(q)E(t)$  обуславливает возникновение комбинационного рассеяния света с частотой  $\nu$ , отличающейся от частоты возбуждающего света  $\nu_0$ . Этот дополнительный дипольный момент в гармоническом приближении имеет вид

$$\Delta P = \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=q_0} d_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)t + (\varphi - \delta)] + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_{q=q_0} d_0 E_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu)t + (\varphi + \delta)] \quad (38)$$

В результате модуляции колебаний индуцированного дипольного момента молекулы колебаниями её ядер в спектре рассеяния света появятся новые линии с частотами  $\nu_0 - \nu$  (красный сателлит) и  $\nu_0 + \nu$  (фиолетовый сателлит).

Комбинационное рассеяние света является некогерентным, так как начальная фаза колебания молекулы  $\delta$  произвольная и световые волны, рассеиваемые всеми молекулами, не находятся в определённых фазовых соотношениях друг с другом. Это обуславливает прямо пропорциональную зависимость между интенсивностью рассеянного света и числом рассеивающих молекул.

Интенсивность КРС можно вычислить, используя соотношение для интенсивности рассеянной электромагнитной радиации

$$I = \frac{2}{3} \cdot \frac{\overline{(\ddot{P})}^2}{c^3}, \quad (39)$$

где  $\overline{\ddot{P}}$  – вторая производная по времени индуцированного электрического момента  $P$  рассеивающего центра (молекулы), чёрточка с буквой  $t$  означают усреднение по времени  $t$ .

Интенсивность красного и фиолетового сателлитов при рассеянии света в единице объёма вещества

$$I_{\text{кр}} = \frac{2^7 \pi^5}{3c^4} (\nu_0 - \nu)^4 \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=q_2}^2 d_0^2 I_0 N, \quad (40)$$

$$I_{\alpha} = \frac{2^7 \pi^5}{3c^4} (\nu_0 + \nu)^4 \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=q_2}^2 d_0^2 I_0 N, \quad (41)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего (возбуждающего) света,  $N$  – число молекул в единице объёма.

Из формул (40) и (41) следует, что интенсивности красного и фиолетового сателлитов должны быть практически одинаковы, что противоречит опытным данным. Это противоречие может быть устранено лишь в рамках квантовой теории КРС. Кроме того, элементарные акты взаимодействия света с веществом носят квантовый характер, и поэтому многие спектральные закономерности могут быть поняты лишь на основе применения квантовой теории.

Сущность комбинационного рассеяния света согласно квантовой теории можно представить следующим образом. Пусть с молекулой, находящейся в низшем (основном) колебательном энергетическом состоянии  $E_0$ , взаимодействует квант света  $h\nu_0$ . Величина кванта  $h\nu_0$  значительно больше энергии, соответствующей расстоянию между соседними колебательными уровнями молекулы. Часть его энергии может пойти на возбуждение

молекулы, вследствие чего она перейдёт в более высокое энергетическое состояние  $E_1$ , а остальная, большая часть, рассеется в виде кванта света  $h\nu'$ . По закону сохранения энергии получим  $h\nu_0 = h\nu' + (E_1 - E_0)$ .

Рассеянный квант света будет иметь изменённую частоту, причём меньшую, чем первоначальный (возбуждающий) световой квант. В спектре появляется красный (стоксовский) спутник. Если возбуждающий квант света взаимодействует с молекулой, находящейся в возбуждённом колебательном состоянии с энергией  $E_1$ , то она может перейти в основное состояние  $E_0$  с передачей энергии рассеянному кванту света. Это ведёт к образованию фиолетового (антистоксовского спутника). Релеевское рассеяние происходит в том случае, когда молекула в акте рассеяния не изменяет своего первоначального энергетического состояния. Рассеянный квант света будет иметь ту же частоту  $\nu_0$ , что и возбуждающий свет.

В случае комбинационного рассеяния света переходы молекулы возможны не только между основным (нулевым) и первым возбуждённым уровнем, но и между последующими возбуждёнными уровнями энергии. Изменение квантового числа на два, на три и т.д. и появление соответствующих обертонов в спектре связано с ангармоничностью колебаний молекулы.

Согласно полуклассической теории, отношение интенсивностей фиолетового и красного спутников имеет вид  $\frac{I_{\phi}}{I_{\text{кр}}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_i}{\nu_0 - \nu_i}\right)^4 e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}$ . Это отношение показывает, что при комнатной температуре интенсивность фиолетовых спутников значительно меньше интенсивности красных. При комнатной температуре подавляющая часть молекул находится на основном колебательном уровне. Естественно, что интенсивность красного спутника будет гораздо больше интенсивности фиолетового. С увеличением температуры интенсивность фиолетовых спутников возрастает, что связано с ростом заселённости верхних колебательных уровней в молекуле.

Для стоксовой линии разница энергии возбуждающего и рассеянного света задаётся выражением (см. рис. 17):

$$\Delta E = E_{\text{возб}} - E_{\text{рас}} = h(\nu_{\text{возб}} - \nu_{\text{рас}}) = h\left(\frac{c}{\lambda_{\text{возб}}} - \frac{c}{\lambda_{\text{рас}}}\right) \quad (42)$$

И разность частот  $\Delta\nu = \nu_{\text{возб}} - \nu_{\text{рас}}$  называется частотным сдвигом комбинационного рассеяния. Данный частотный сдвиг соответствует частоте молекулярного колебания.

Из вышесказанного видно, что длина волны рассеянного света при комбинационном рассеянии зависит от длины волны возбуждающего света. Поэтому сама по себе длина волны комбинационного рассеяния не является удобной величиной при сравнении спектров, полученных с использованием различных лазеров, поскольку в этом случае частотные сдвиги будут наблюдаться в разных областях спектра. Для устранения этого неудобства вводится относительная величина – сдвиг комбинационного рассеяния  $\Delta\omega$  (Raman shift):

$$\Delta\omega = \left( \frac{1}{\lambda_{\text{возб}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{рас}}} \right),$$

$$\Delta\omega(\text{см}^{-1}) = \left( \frac{1}{\lambda_{\text{возб}}(\text{нм})} - \frac{1}{\lambda_{\text{рас}}(\text{нм})} \right) \cdot \frac{(10^7 \text{ нм})}{(\text{см})} \quad (43)$$

В литературе часто для краткости сдвиг комбинационного рассеяния называют частотой (в единицах волновых векторов) и обозначают просто  $\omega$ .

### *Принцип работы оптической спектральной системы*

Измерение спектров КРС было проведено с использованием оптической спектральной системы Зондовая НаноЛаборатория (ЗНЛ) ИНТЕГРА Спектра. Общий вид ЗНЛ ИНТЕГРА Спектра и упрощённая оптическая схема приведена на рисунке 18.

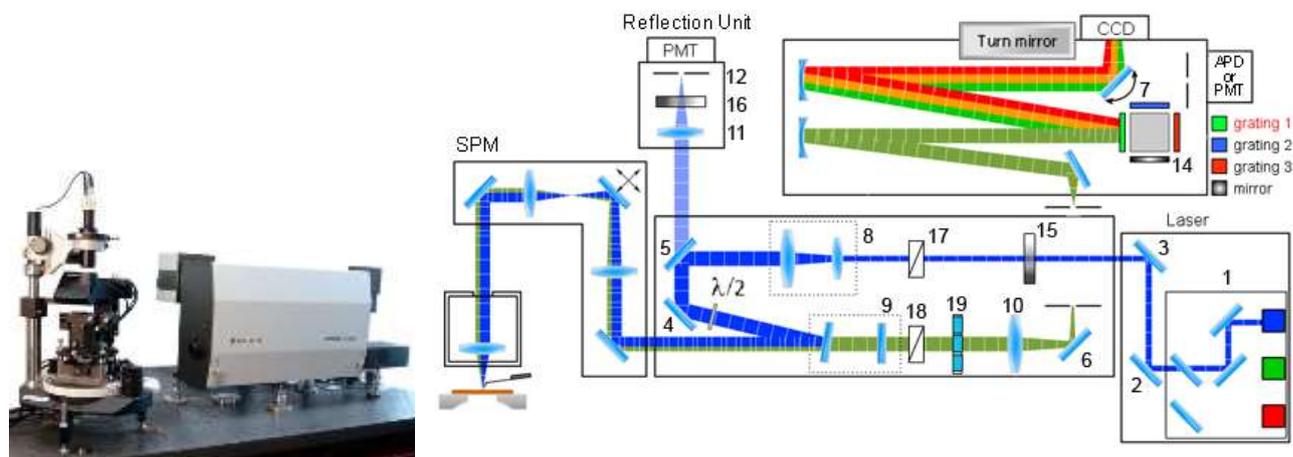


Рисунок 18. Упрощенная оптическая схема функционирования ЗНЛ ИНТЕГРА Спектра 1 – блок ввода лазерного излучения; 2, 3, 4, 6, 7 – зеркала; 5 – 97%-е зеркало; 8 – расширитель пучка; 9 – три набора сменных щелевых и режекторных фильтров; 10, 11 – объективы; 12, 13 – точечная диафрагма; 14 – дифракционные решетки; 15, 16 – нейтральный фильтр переменной плотности; 17, 18 – поляризатор; 19 – кассета с фильтрами; PMT – фотоэлектронный умножитель; CCD – ПЗС камера; APD – лавинный фотодиод; SPM – СЗМ

Из блока ввода лазерного излучения 1 лазерный луч при помощи зеркал 2, 3 направляется через нейтральный фильтр переменной плотности 15 в поляризатор 17. Далее луч поступает к расширителю пучка 8 для обеспечения настройки диаметра и коллимированности лазерного излучения. Далее лазерный луч при помощи зеркал 3 и 4 направляется на режекторный фильтр 9. После отражения от режекторного фильтра лазерный луч направляется в модуль ввода излучения, проходит через объектив измерительной головки и фокусируется на образце.

Вторичное излучение, испускаемое образцом, коллимируется объективом измерительной головки и направляется в спектрометр, проходя через поляризатор и кассету с фильтрами. Излучение проходит через режекторный фильтр 9, и объективом 10 фокусируется на регулируемой точечной диафрагме 13, установленной на входе монохроматора. Спектральный состав вторичного излучения может анализироваться с помощью ПЗС-камеры или же интенсивность отдельной линии спектра может определяться с помощью ЛФД или ФЭУ (в т.ч. в режиме счета фотонов) – при соответствующем повороте дифракционной решетки 14 и определенном положении зеркала 7. Если в монохроматор вместо решетки установлено зеркало, требуемая длина волны выбирается полосовым фильтром, устанавливаемым в кассету фильтров 19.

В данной работе спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены при комнатной температуре на описанной выше установке «Зондовая нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра» с использованием лазеров с длинами волны излучения 472,9 нм и 632,8 нм, мощность лазера при измерении не превышала 7 мВт/см<sup>2</sup>.

Со спектрами комбинационного рассеяния света тесно связаны ИК-спектры, они дополняют друг друга и позволяют получить важную информацию о строении и свойствах молекулярных систем.

#### *2.3.4. Инфракрасная (ИК) спектроскопия*

Каждое вещество обладает характерным ИК-спектром, поэтому ИК-спектроскопия является эффективным методом их идентификации. Сложная молекула имеет большое число нормальных колебаний, многие из которых могут проявляться в ИК-спектре.

Для получения ИК-спектра поглощения параллельный пучок света интенсивности  $I_0$  от источника, обладающего сплошным ИК-спектром, направляют на исследуемое вещество, которое частично поглощает, а частично пропускает его. Прошедший свет интенсивности  $I$  анализируется и регистрируется с помощью спектрометра. ИК-спектр имеет вид, приведённый

на рисунке 19. Величина  $T=I/I_0$  характеризует пропускание исследуемого образца. Величина равна  $1 - I/I_0$  – поглощение [92].

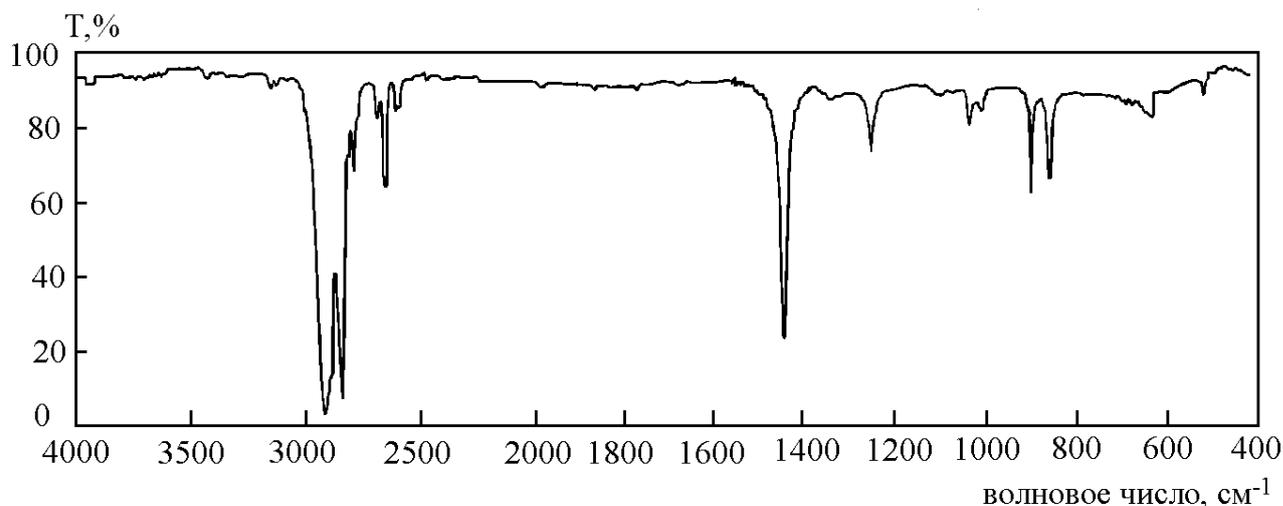


Рисунок 19. Схематичное изображение ИК-спектра поглощения.

Молекулярные колебательные спектры имеют волновые числа в диапазоне от 100 до 4000  $\text{см}^{-1}$ , или длины волн от 100 до 2,5  $\mu\text{м}$ . Колебательные спектры молекул расположены в ближней ИК-области. Но частоты, соответствующие собственным колебаниям молекул излучаются и в видимой части спектра благодаря явлению комбинационного рассеяния света.

ИК-излучение можно рассматривать, как с точки зрения классической теории, так и с точки зрения квантовой.

#### *Классическая теория ИК-спектров поглощения.*

В общем случае дипольный момент молекулы  $P$  можно разложить в ряд около равновесного значения межатомного расстояния  $q_0$ :

$$P(q) = P(q_0) + \left(\frac{dP}{dq}\right)_{q=q_0} (q - q_0) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n P}{dq^n}\right)_{q=q_0} (q - q_0)^n.$$

Межатомное расстояние является периодически изменяющейся функцией, которую можно представить в виде

$$q = q_0 + d_0 \cos(2\pi\nu t + \delta) + \sum_{k=2}^{\infty} d_k \cos(2k\pi\nu t + \delta_k),$$

где  $d_0$  и  $d_k$  – амплитуды основного колебания и колебания с кратной частотой,  $\delta$  и  $\delta_k$  – начальные фазы этих колебаний.

Рассмотрим колебание молекулы в гармоническом приближении (пренебрежём ангармоническими членами):

$$P(q) = P(q_0) + \left(\frac{dP}{dq}\right)_{q=q_0} d_0 \cos(2\pi\nu t + \delta).$$

При гармоническом изменении дипольного момента молекулы в её ИК-спектре появится одна линия (полоса) с частотой  $\nu$ . Фаза колебаний молекулы совпадает с фазой излучённой или поглощённой электромагнитной волны. Интенсивность спектральной линии будет пропорциональна квадрату произведения  $\left(\frac{dP}{dq}\right)_{q=q_0} d_0$ . При рассмотрении происхождения линий с кратными частотами учитывается механическая и электрооптическая ангармоничность.

#### *Квантовая теория ИК-спектров поглощения.*

Рассмотрение квантовой теории возникновения ИК-спектров поглощения будет проведена на основе модели гармонического осциллятора двухатомной молекулы. Теория может быть применена и для какого-либо нормального колебания многоатомной молекулы, совершаемого по гармоническому закону.

Гармоническому осциллятору соответствует система равноотстоящих энергетических уровней. В случае поглощения света молекула будет переходить из одного энергетического состояния в другое, обладающее большей энергией, колебательное квантовое число  $\nu$  при этом будет изменяться на единицу, а энергия поглощённого кванта света будет определяться соотношением:  $h\nu_{\nu, \nu+1} = E_{\nu+1} - E_{\nu}$ . Поэтому в ИК-спектре будет присутствовать одна полоса поглощения с частотой  $\nu$ .

Средняя величина энергии, поглощаемая молекулой за единицу времени для перехода с уровня  $\nu$  на уровень  $\nu + 1$ , определяется соотношением:  $S = B_{\nu}^{\nu+1} h\nu \frac{I_0(\nu)}{c}$ , где  $B_{\nu}^{\nu+1}$  – вероятность перехода.

С учётом квантовой теории получаем:  $S = \frac{\pi e^2}{mc} I_0(\nu)$ , что соответствует классическому выражению для средней величины энергии, поглощаемой осциллятором массы  $m$ , колеблющемся с частотой  $\nu$ , в единицу времени. Величина  $k = \frac{\pi e^2}{mc}$  – коэффициент поглощения на одну молекулу.

При ИК-поглощении света молекулы могут совершать переходы между всеми парами соседних колебательных уровней. Следовательно, при вычислении коэффициента поглощения необходимо суммировать вклады, даваемые всеми такими переходами:  $k = \frac{h\nu}{c} \sum_{\nu} B_{\nu}^{\nu+1} N_{\nu}$ .

Абсолютная интенсивность ИК-полосы поглощения для основного перехода будет определяться соотношением:  $k = \frac{\pi N}{3m_i c} \left( \frac{\partial P}{\partial Q_i} \right)_0^2$ , где  $\frac{\partial P}{\partial Q_i}$  – эффективный заряд данного нормального колебания молекулы с эффективной массой  $m_i$ .

### 2.3.5. Фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены при комнатной температуре на установке ”Зондовая нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра“ с использованием лазера с длиной волны излучения 472,9 нм, мощность лазера при измерении составляла 7 мВт/см<sup>2</sup>. Подробное описание установки приведено в разделе 2.3.3.. Описание основных механизмов ФЛ, а также особенности для случая пористого кремния подробно обсуждались в разделе 1.4..

### 2.3.6. Спектрометрия ЭПР

Схема спектрометра ЭПР приведена на рисунке 20.

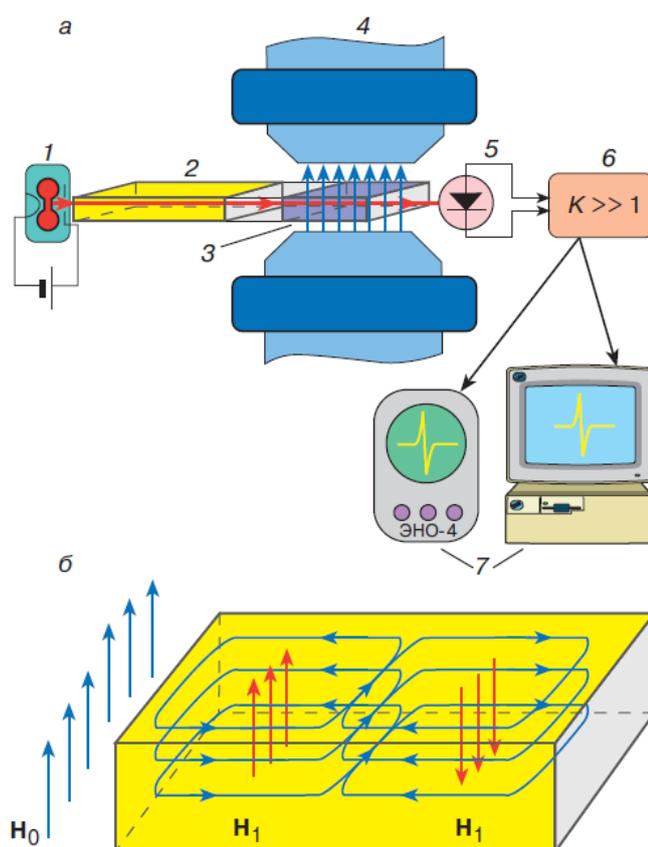


Рисунок 20. а) Схема спектрометра ЭПР; б) распределение силовых линий магнитного (голубые линии) и электрического (красные линии) полей в резонаторе

Спектрометр ЭПР состоит из генератора электромагнитного излучения (1), волновода (2), объёмного резонатора (3), электромагнита (4), детектора электромагнитного излучения (5), электронного усилителя сигнала (6) и регистрирующего устройства (7) (рис. 20а). Для подбора условий парамагнитного резонанса при постоянном значении частоты  $\nu$  переменного магнитного поля медленно изменяют магнитное поле, добиваясь выполнения условия резонанса  $h\nu = g\beta H_{\text{рез}}$ . Из генератора электромагнитное излучение по волноводу передаётся в резонатор. В центральной части резонатора, где имеется пучность переменного магнитного поля, помещается образец (рис. 20б). В зазоре электромагнита имеется резонатор, использующийся для регулировки магнитного поля в зазоре электромагнита.

Парамагнитные свойства образцов анализировались с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на приборе Bruker Elexsys X-EPR (X-диапазон).

#### **2.4. Методика сравнения накопления дефектов при различных параметрах облучения**

Для удобства сравнения процессов накопления дефектов, дозы облучения представлены не только в  $\text{см}^{-2}$ , но и в единицах dpa. Единицы измерения дозы dpa (displacements per atom, число смещений на атом) являются универсальными. Использование этого подхода позволяет сравнивать процессы дефектообразования, вызванные ионным облучением, при различных энергиях, флюенсах (в  $\text{см}^{-2}$ ) и массах налетающих частиц. Например, в работе [123] показано, что облучение монокристалла кремния ионами ксенона при разных энергиях и флюенсах, но одинаковых значениях dpa демонстрирует близкие значения аморфизации по POP.

Переход от флюенсов в  $\text{см}^{-2}$  к dpa осуществлялся в соответствии с [147]. Для каждой использованной дозы значение dpa было получено как отношение полной концентрации вакансий, образовавшихся при облучении ионами на глубине максимума упругих потерь, к атомной концентрации кремния. Для кристаллического кремния атомная концентрация  $n_{\text{c-Si}} = 4,97 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Пористость кремния после травления измерялась гравиметрическим методом в соответствии с [148] и составила  $0,5n_{\text{c-Si}}$  для мезопористого кремния. В моделировании дефектообразования в пористом кремнии применялось следующее приближение. Поскольку структура мезопористого кремния por-Si представляет собой монокристаллический остов, содержащий полости, расчёт профиля распределения вакансий проводился при плотности вещества  $n_{\text{c-Si}}$ , а вероятность взаимодействия налетающего иона с атомами мишени уменьшалась в 2 раза.

В случае макропористого кремния из-за особенностей структуры при моделировании использовались параметры монокристаллического кремния.

Профили распределения индуцированных облучением вакансий были рассчитаны при помощи программы SRIM [149, 150].

Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) – Энергетические потери и пробеги ионов в веществе. Это группа компьютерных программ, позволяющих вычислять взаимодействие ионов с веществом. TRIM («Транспорт ионов в веществе» - Transport of ions in matter) является ядром программы.

Программа была разработана Джеймсом Ф. Циглером и Йохеном П. Бирзаком в 1983 году и до сих пор модифицируется и улучшается [150]. Программа позволяет вычислять трёхмерные распределения ионов в твёрдых телах, глубины проникновения, концентрации вакансий, скорости распыления и ионизации, электронные потери для любых ионов и материалов, а так же для многослойных структур.

Работа программы основана на методе Монте-Карло. Так же применены следующие приближения:

1. Столкновения считаются парными, то есть влияние соседних атомов не учитывается.
2. Материал мишени считается полностью аморфным, что делает невозможным описание ориентационных эффектов [151].
3. Не учитывается рекомбинация при столкновении междоузельных атомов с вакансиями [152].
4. Отсутствует описание дефекта кластеризации и облучения, вызванных аморфизацией [153].

Как уже было сказано выше эта версия программы не учитывает ни кристаллическую структуру, ни динамические изменения состава в материале, что серьезно ограничивает её точность в некоторых случаях.

TRIM очень популярна среди научно-технической общественности, занимающейся ионной имплантацией и является основной при моделировании взаимодействия частиц с веществом, а также широко используется в других отраслях радиационного материаловедения [154].

## **2.5. Анализ состава и структуры пористого кремния**

Как было сказано выше, пористый кремний – это сложная и многокомпонентная структура, состоящая из монокристаллического кремниевого остова, покрытого оксидным

слоем, и полостей. Также пористый кремний может содержать соединения фтора, водорода и иметь области неоднородности. В этом разделе приведены результаты исследования структуры и состава исходного пористого кремния.

### 2.5.1. Метод POP

Наиболее часто для исследования пористого кремния и других наноструктур используются такие методы, как комбинационное рассеяние света, инфракрасная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ [18, 63, 155], которые являются интегральными по объёму и не позволяют получать распределения по глубине. Методы электронной спектроскопии позволяют получать информацию о внутренней структуре при изучении сколов образца, однако не дают возможности изучать распределение примесей по глубине.

При помощи метода резерфордского обратного рассеяния (POP) в сочетании с каналированием были исследованы элементный состав и структура образцов пористого кремния [A5]. Данный метод основан на применении упругого рассеяния ускоренных частиц на большие углы при их взаимодействии с атомами вещества. Выход обратно рассеянных частиц пропорционален соответствующим сечениям рассеяния. Следовательно, зная потери энергии и сечения взаимодействий, можно найти зависимость элементного состава и структуры образца от глубины. Характерной особенностью энергетических спектров, снятых в режиме каналирования, является наличие максимумов от присутствующих в образце атомов примеси, атомов, выбитых из узла решетки при ионной имплантации, включений аморфной фазы или других структурных неоднородностей.

Данный метод анализа был реализован на ускорителе HVEE-500 в Лаборатории ионно-пучковых нанотехнологий МГУ. Для исследования образца использовались два типа сканирующих частиц: ионы водорода  $H^+$  с энергией 400 кэВ и ионы гелия  $He^+$  с энергией 350 кэВ. Глубина анализа ионами водорода достигает 3 мкм, а ионами гелия – 0,5 мкм. Но разрешение по глубине при проведении элементного анализа ионами гелия составляет 20 нм, что в два раза выше, чем при использовании ионов водорода.

При помощи методики POP были исследованы образцы кремния до и после травления (рис. 21). Отношение максимума сигнала обратно рассеянных ионов  $H^+$  в направлении каналирования (кривая 2) к сигналу в направлении, не содержащем открытых каналов (кривая 1), характеризует степень кристалличности образца: чем меньше это отношение, тем лучше кристаллическая структура. Для используемого в работе монокристалла было получено уменьшение сигнала в 12 раз. Увеличение выхода обратно рассеянных ионов с уменьшением

энергии связано с зависимостью сечения обратного рассеяния от энергии. В исходной структуре вблизи 360 кэВ (кривая 2) наблюдается так называемый поверхностный пик, который соответствует естественному окислу. Отношение сигнала ионов  $H^+$ , обратно рассеянных от травлёного образца, в направлении каналирования (кривая 3) к сигналу в направлении, не содержащем открытых каналов (кривая 1) составило 0,6, то есть при движении ионов в направлении каналирования сигнал снизился в 1,6 раза, что говорит о значительном разрушении кристаллической решётки. Так же на кривой виден отчётливый пик в районе 340 кэВ. Данный пик соответствует рассеянию от фтора. Пик в области 150-200 кэВ говорит о неоднородности процесса травления.

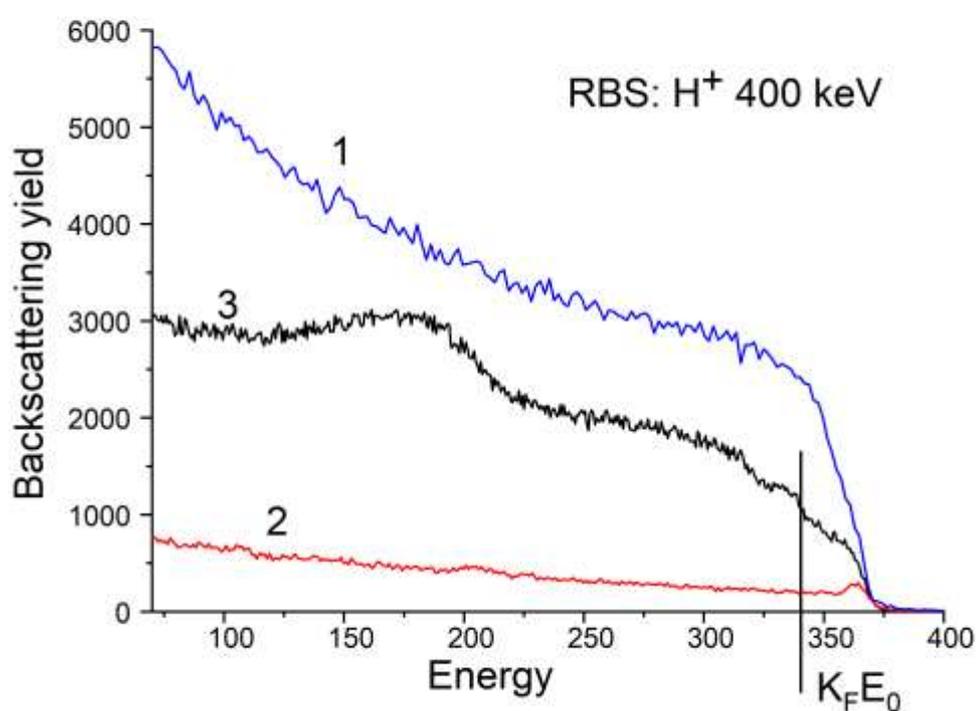


Рисунок 21. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов  $H^+$  с энергией 400 кэВ для угла рассеяния  $165^\circ$ . Спектры кристаллического кремния: 1 — в направлении, не содержащем открытых каналов; 2 — в направлении каналирования. Спектры пористого кремния: 3 — в направлении каналирования.

Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния ранее использовалась для контроля степени разупорядочения кристаллической структуры в пористом кремнии [156], либо для определения высоких концентраций внедрённой примеси, значительно превосходящей кремний по атомной массе [157].

В данной работе было показано, что при помощи метода РОР в сочетании с каналированием можно исследовать элементный состав и структуру образцов пористого кремния, контролировать равномерность травления и определять наличие и положение примеси в структуре.

Наличие фтора в структуре пористого кремния объясняется использованием при травлении плавиковой кислоты HF. Данный элемент является токсичным. Для использования пористого кремния в медицинских целях необходимо удаление всех вредных примесей и последующий контроль чистоты образца.

При использовании в медицинских целях пористый кремний подвергается стерилизации. Часто для этих целей используется автоклавирование (нагрев образца при давлениях выше атмосферного) [158, 159]. Однако, при помощи метода РОР в сочетании с каналированием, нами было обнаружено, что данная процедура влияет на распределение фтора в образце. Поэтому влияние автоклавирования на наличие и глубинный профиль распределения примеси фтора в пористом кремнии было изучено подробнее. Для удаления фтора мы использовали окисление в атмосфере кислорода и автоклавирование. При контакте с кислородом образуется летучее соединение  $OF_2$ , которое удаляется из образца.

Были проведены эксперименты с использованием в качестве анализирующих частиц ионов гелия  $He^+$  с энергией 350 кэВ, падающих на образец под углом  $20^\circ$  к нормали. Использование ионов гелия позволяет увеличить разрешение по массе в два раза по сравнению с ионами водорода.

На рисунке 22 а) приведены спектры РОР от пористого кремния, где красная кривая соответствует спектру, полученному при движении частиц в направлении, не содержащем открытых каналов, а чёрная - в направлении каналирования. На спектре, снятом в направлении каналирования, хорошо виден пик, начинающийся в районе 155 кэВ. Данная энергия регистрируемых частиц соответствует их рассеянию от атомов фтора. Таким образом, показано присутствие фтора в исходной структуре. Для исследуемого образца интенсивность сигнала в режиме каналирования снизилась в 1,3 раза, следовательно, кристаллическая структура была значительно разрушена при травлении.

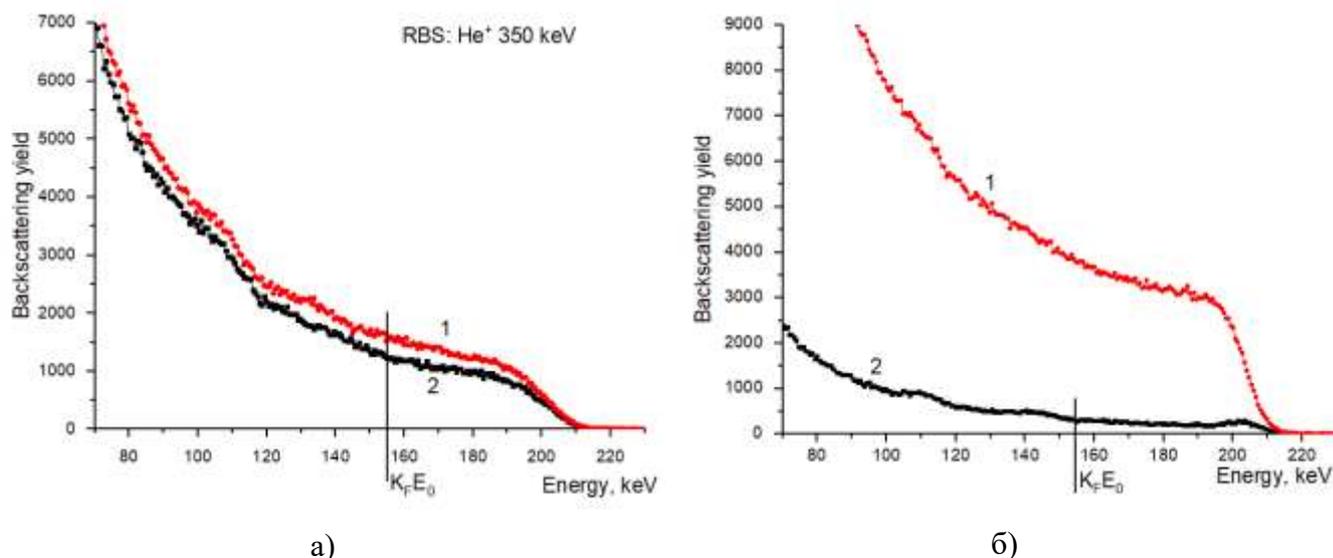


Рисунок 22. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов  $\text{He}^+$  с энергией 350 кэВ для угла рассеяния  $160^\circ$ . а) спектры пористого кремния, б) спектры пористого кремния после автоклавирования: 1 — в направлении, не содержащем открытых каналов; 2 — в направлении каналирования.

На рисунке 22 б) приведены спектры РОР от образца после автоклавирования, где красная кривая соответствует спектру, полученному при движении частиц в направлении, не содержащем открытых каналов, а чёрная - в направлении каналирования. В данном случае, в районе 155 кэВ отсутствует пик, соответствующий фтору, который наблюдался на необработанном образце (рис. 22 а). Следовательно, при автоклавировании большая часть фтора из структуры пористого кремния была удалена. Необходимо отметить снижение интенсивности сигнала рассеянных ионов в режиме каналирования в 12 раз. Данное значение совпадает с аналогичным значением для не травлёного монокристалла кремния, что свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры после автоклавирования.

На рисунке 23 а) приведены спектры РОР от исходного пористого кремния, где красная кривая соответствует спектру, полученному при движении частиц в направлении, не содержащем открытых каналов, а чёрная - в направлении каналирования. На спектре, снятом в направлении каналирования, присутствует пик в районе 155 кэВ, что, как и в случае, представленном на рисунке 22 а), соответствует рассеянию от фтора. Следовательно, после травления этот образец так же содержит фтор. В сравнении с сигналом рассеянных частиц, движущихся в направлении, не содержащем открытых каналов, сигнал рассеянных частиц, движущихся в направлении каналирования, снизился в 1,3 раза, что говорит о значительном разрушении кристаллической структуры при травлении.

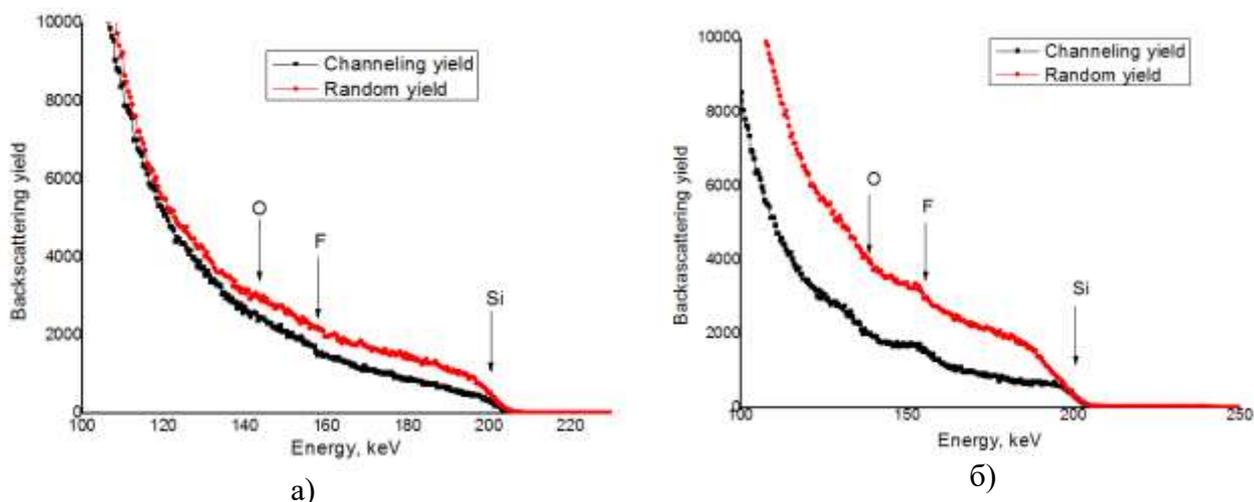


Рисунок 23. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов  $\text{He}^+$  с энергией 350 кэВ для угла рассеяния  $160^\circ$ . а) спектры пористого кремния, б) спектры пористого кремния после окисления в атмосфере кислорода и последующего автоклавирования: 1 — в направлении, не содержащем открытых каналов; 2 — в направлении каналирования.

На рисунке 23 б) приведены спектры POP от образца, подвергнутого окислению в атмосфере кислорода и последующему автоклавированию, где красная кривая соответствует спектру, полученному при движении частиц в направлении, не содержащем открытых каналов, а чёрная - в направлении каналирования. В районе 155 кэВ хорошо виден пик, соответствующий рассеянию от фтора. Данная форма пика говорит о скоплении фтора на поверхности образца. Этот эффект объясняется тем, что образовавшаяся при окислении оксидная плёнка не позволила соединению  $\text{OF}_2$  покинуть образец и привела к скоплению его в приповерхностном слое. Здесь так же наблюдается восстановление кристаллической структуры после обработки, но в меньшей степени. Выход обратно рассеянных ионов в режиме каналирования оказался только в 1,8 раз ниже, чем в направлении, не содержащем открытых каналов. Однако, это может быть вызвано разориентацией пучка при прохождении поверхностного окисла и слоя, обогащённого фтором.

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

Таким образом, при помощи метода РОР можно следить за распределением примесей в пористом кремнии после травления и отбирать структуры с необходимыми параметрами состава и однородности.

Однако одним из недостатков данного метода является невозможность определения химических связей, которые образуются между элементами мишени. Для получения данной информации был выбран метод инфракрасной спектроскопии, который позволяет определять присутствие в образце сложных молекул, каждая из которых обладает своим уникальным спектром.

### 2.5.2. Инфракрасная спектроскопия

Для более детального исследования состава образца были измерены ИК спектры монокристаллического и пористого кремния (рис. 24).

Образцы пористого кремния имеют более интенсивную линию  $1105\text{ см}^{-1}$ , соответствующую Si-O-Si [97]. ИК спектр пористого кремния демонстрирует линии  $1060\text{ см}^{-1}$  и  $1170\text{ см}^{-1}$ , также соответствующие Si-O-Si, отсутствующие на спектре монокристаллического кремния [63, 97].

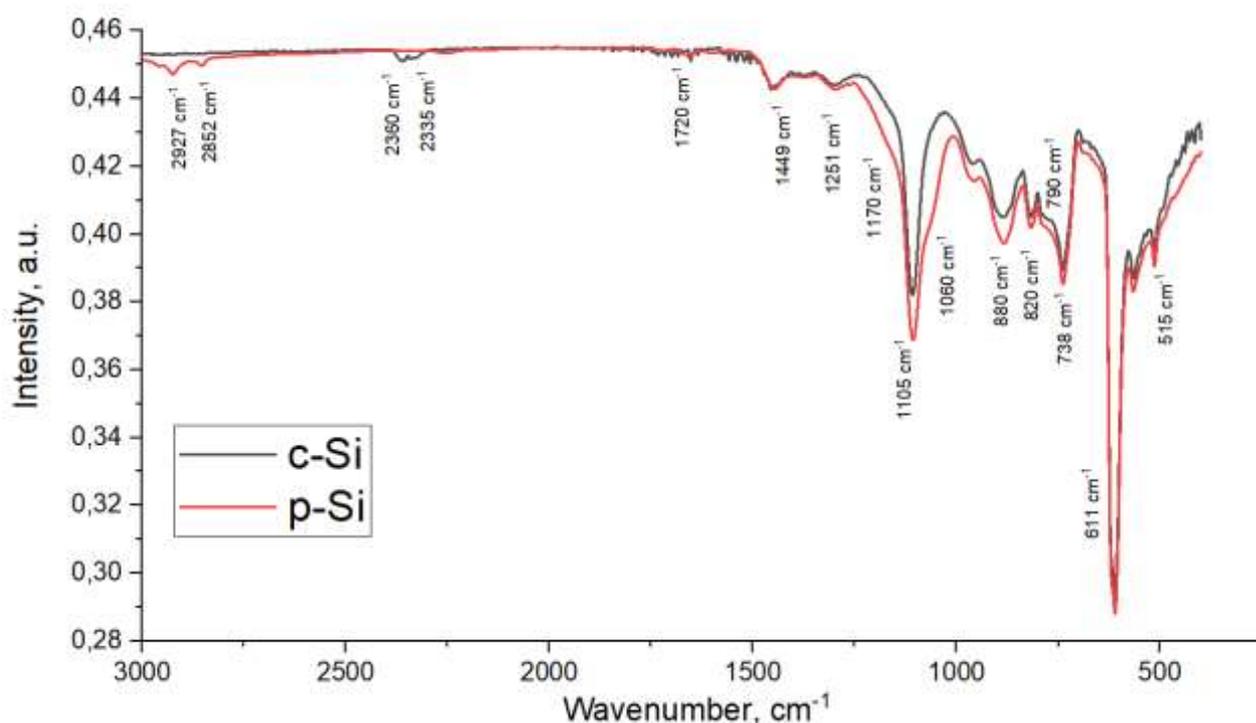


Рисунок 24. ИК спектр монокристаллического (c-Si) и пористого кремния (p-Si)

Спектр пористого кремния демонстрирует более интенсивную линию  $880\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к соединению  $\text{O}_3\text{-SiH}$  или  $\text{Si-O-Si bending vibration}$  [95, 98] и пик на  $611\text{ см}^{-1}$ , относящийся к связям  $\text{Si-Si}$  [29].

На спектрах присутствуют несколько слабых линий, соответствующих углеродным соединениям  $\text{C-N}_x$  ( $1449\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C=O}$  ( $1720\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $2335\text{ см}^{-1}$ ,  $2360\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CH}$  в  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  ( $2927\text{ см}^{-1}$  и  $2852\text{ см}^{-1}$  соответственно) [63, 160-162]. Линии  $\text{CO}_2$  присутствуют только на спектре монокристаллического кремния. Линии, соответствующие  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  отсутствуют на спектре монокристаллического кремния, но присутствуют на спектре пористого.

После того, как были изучены состав и структура исходных образцов, была проведена их модификация при помощи ионных пучков.

### 3. Образование дефектов в пористом кремнии при ионном облучении

Существует большое количество работ, посвящённых дефектообразованию в монокристаллическом кремнии [13, 163]. Однако результаты, полученные для объёмного монокристаллического материала, неприменимы для пористого кремния. Пористый кремний – это сложный наноструктурированный объект, и применение к нему стандартных моделей дефектообразования осложняется большой площадью границы раздела, присутствием на ней оксидного слоя и других соединений [21, 103].

Основные экспериментальные результаты, описываемые в этой главе представлены в работах [A1, A3] из списка публикаций по теме диссертации.

#### 3.1. Методика анализа дефектов с помощью комбинационного рассеяния света

Чаще всего для исследования дефектообразования используется метод Резерфордского обратного рассеяния, который позволяет получать информацию не только о степени разупорядоченности структуры, но и о глубине залегания дефектов [110].

В случае исследования методом ROP пористого кремния при интерпретации данных необходимо учитывать сложную внутреннюю структуру p-Si, представляющую собой чередование полостей, оксидных слоёв и кремниевых областей. Это значительно затрудняет точный расчёт энергетических потерь и, следовательно, получение профиля распределения по глубине ионно-индуцированных дефектов и профиля распределения по глубине примесей.

В данной работе для исследования дефектообразования в пористом кремнии предлагается использовать метод комбинационного рассеяния света. Данная методика является интегральной по объёму, но при этом не требует вакуумных условий для проведения измерений и значительных временных затрат, однако при этом позволяет получать информацию о структурных соединениях, присутствующих в образце.

На рисунке 25 представлены спектры комбинационного рассеяния света, полученные от монокристаллического кремния, облучённого ионами  $\text{Si}^+$  с энергией 200 кэВ и флюенсами от  $4 \cdot 10^{14}$  до  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует значениям  $d\phi$  от 0,7 до 1,7 (см. таблицу 2). На спектрах, соответствующих двум меньшим флюенсам виден отчётливый пик на  $520 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий кристаллической фазе кремния. Присутствующий на всех спектрах широкий пик с максимумом на  $480 \text{ см}^{-1}$  соответствует аморфной фазе кремния. В работе [164] пики на

480  $\text{cm}^{-1}$  и 520  $\text{cm}^{-1}$  также относятся к аморфной и кристаллической фазам соответственно. Снижение интенсивности пика 520  $\text{cm}^{-1}$  и рост 480  $\text{cm}^{-1}$  с ростом флюенса облучения говорит о разупорядочении кристаллической структуры образца. Незначительная интенсивность пика 520  $\text{cm}^{-1}$  на спектре, соответствующем флюенсу  $10^{15} \text{cm}^{-2}$ , говорит о практически полной аморфизации модифицированного ионным облучением слоя.

Таблица 2. Параметры облучения

Подложка	Тип и энергия иона	Флюенс	
		DPA	$\text{cm}^{-2}$
c-Si	$\text{Si}^+$ , 200 кэВ	0.7	$4 \cdot 10^{14}$
		1.2	$7 \cdot 10^{14}$
		1.7	$10^{15}$
p-Si	$\text{He}^+$ , 150 кэВ	0.25	$5 \cdot 10^{15}$
		0.5	$10^{16}$
		1.0	$2 \cdot 10^{16}$
		2.0	$4 \cdot 10^{16}$

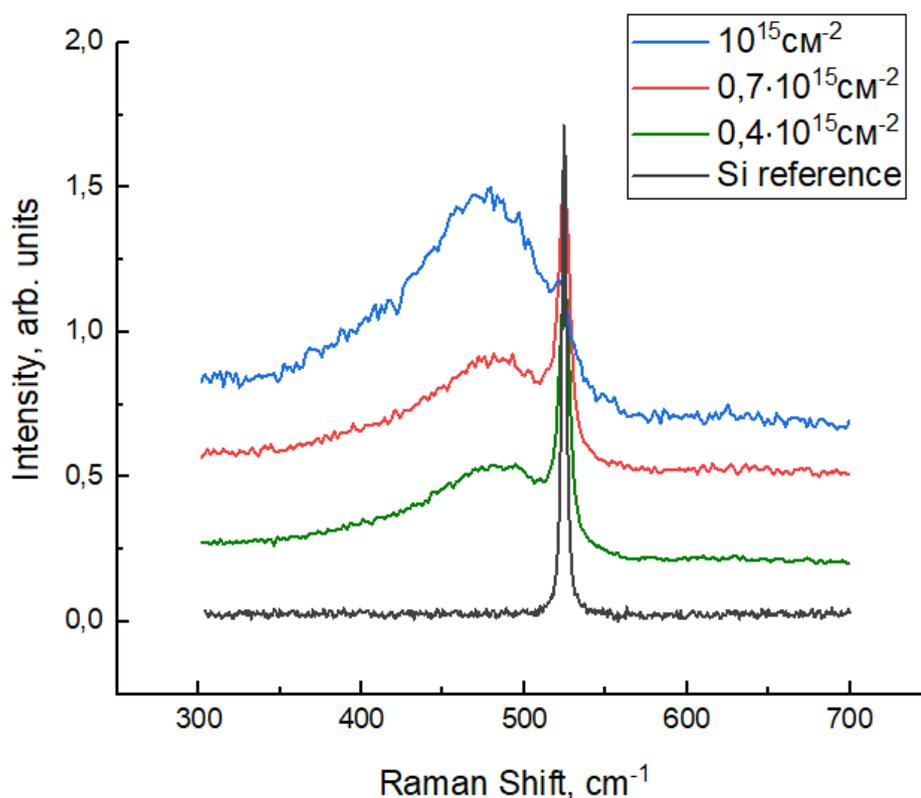


Рисунок 25. Спектры комбинационного рассеяния света, полученные от пленок кремния после облучения ионами  $\text{Si}^+$  с энергией 200 кэВ.

В работе [13] дефектообразование в плёнках кремния на сапфире после облучения ионами  $\text{Si}^+$  с энергией 200 кэВ исследовалось методом РОР. Было показано, что аморфизация плёнки происходит при дозе  $10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует результату, полученному методом КРС.

На приведённых спектрах отсутствуют пики, характерные для комбинационного рассеяния света на сапфире в указанном диапазоне: 378, 418, 432, 415, 578 и  $645 \text{ см}^{-1}$  [165]. Таким образом, можно сделать вывод, что глубина анализа КР-спектроскопии не превышает 300 нм для монокристаллического кремния.

В работе [166] в результате исследования облученного кремния методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) авторы предположили, что при определённой дозе облучения в монокристаллическом кремнии происходит образование нанокристаллов. Монокристалл кремния облучался ионами  $\text{Ge}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  и  $\text{He}^+$  с энергиями от 80 кэВ до 150 кэВ и дозами от  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , что при переходе к единицам  $\text{дра}$  составило от 0,1 до 56,0  $\text{дра}$ . Было обнаружено, что зависимость числа парамагнитных центров, определённая методом ЭПР, от дозы содержит максимум. Данный характер зависимости повторяется для всех рассмотренных типов ионов. Авторы работы объясняют возникновение данного максимума образованием наночастиц кремния, окружённых аморфной фазой.

Так же необходимо отметить, что, согласно спектрам, представленным на рисунке 25, смещения пика  $520 \text{ см}^{-1}$  не происходит. В работах [164, 167] также не наблюдается значительного сдвига пика, соответствующего кристаллической фазе кремния.

Таким образом, показано, что метод комбинационного рассеяния света может применяться для оценки степени аморфизации структуры и исследования дефектообразования. По соотношению пиков, соответствующих аморфной и кристаллическим фазам кремния, можно судить о степени аморфизации структуры.

### **3.2. Анализ дефектов в пористом кремнии**

Для исследования дефектообразования в пористом кремнии образцы облучались ионами  $\text{He}^+$  с энергией 150 кэВ и флюенсами  $5 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Пористый кремний получен методом анодной поляризации в специальных электрохимических ячейках [168, 169]. Структура пористого слоя определяется плотностью тока, концентрацией  $\text{HF}$  в электролите и стехиометрией образца [170]. В данной работе в качестве анода использовали кремниевую пластину  $\text{Si} (100)$ , которая помещалась в ячейку из фторопласта. Травление проводили в растворе  $\text{HF}(49\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в соотношении 1:1 при

плотности тока  $60 \text{ mA/cm}^2$ . Толщина пленки пористого кремния практически линейно зависит от времени травления и изменяется в пределах от долей до сотен микрометров. Глубина травления на изображениях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), сколов образцов превышала 3 мкм. Для дальнейшего исследования отбирались участки кремниевой пластины, удаленные от края области травления, чтобы избежать эффектов от неоднородности.

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. 26а).

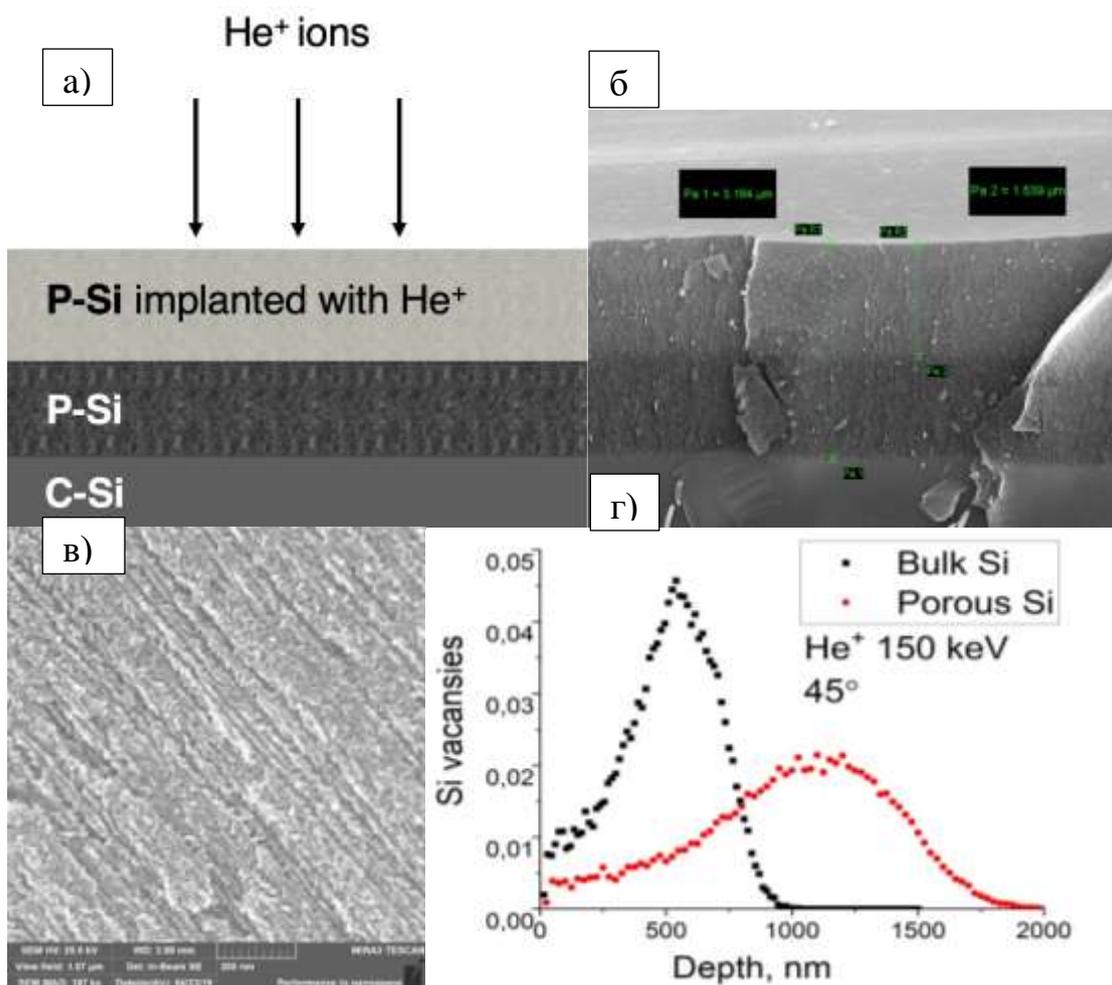


Рис. 26. а) Схематическое изображение синтезированной структуры;  
 б) СЭМ-изображение облученной стороны образца;  
 в) СЭМ-изображение сети пор;  
 г) SRIM-профили вакансий в p-Si при облучении He<sup>+</sup> 150 кэВ

Образцы после ионной имплантации были исследованы методом СЭМ. Полученные изображения демонстрируют глубины травления кристаллического кремния (около 3 мкм) и ионной модификации пористых структур (около 1-2 мкм, в зависимости от энергии) (рис. 26б). Изображение исходной пористой структуры с большим увеличением показано на рис. 26в.

Облучение ионами  $\text{He}^+$  под углом 45 градусов было проведено для смещения области образования дефектов ближе к поверхности облученного образца, чтобы создать больше дефектов в более тонком слое. Расчет вакансий в программе SRIM показан на рис. 26г.

Спектры комбинационного рассеяния света от полученных образцов приведены на рисунке 27. Спектр состоит из узкого пика на  $520 \text{ cm}^{-1}$  [171], соответствующего кристаллической фазе, и широкого пика в левой части спектра, который может быть суммой широкого пика от аморфного кремния около  $480 \text{ cm}^{-1}$  [172] и двух пиков, соответствующих рассеянию на аморфном диоксиде кремния, расположенных примерно на  $446 \text{ cm}^{-1}$  и  $492 \text{ cm}^{-1}$  [173]. Резкое уменьшение интенсивности пика на  $520 \text{ cm}^{-1}$  при увеличении интенсивности группы пиков, соответствующих аморфной фазе, показывает переход от кристаллической к неупорядоченной структуре под воздействием ионных пучков.

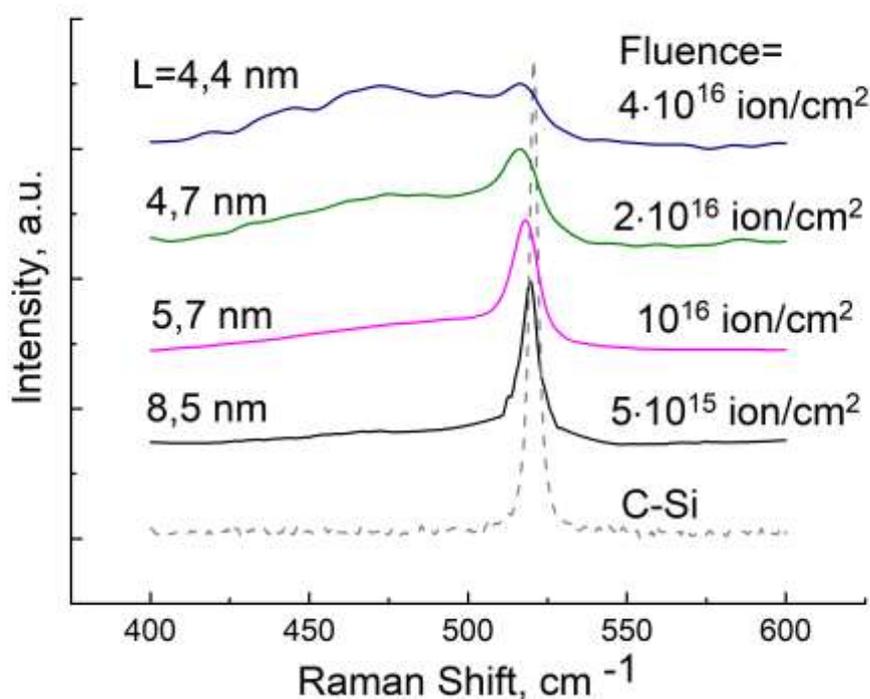


Рисунок 27. Спектры комбинационного рассеяния света, полученные от пленок пористого кремния после облучения ионами  $\text{He}^+$  с энергией 150 кэВ.

При изучении тонких пленок методом спектроскопии комбинационного рассеяния важно оценить глубину анализа. Согласно [174] глубина анализа спектроскопии комбинационного рассеяния, составляет  $1/\alpha$ , где  $\alpha$  - коэффициент поглощения. Это означает, что, используя данные [73] для лазера с длиной волны 633 нм для монокристаллического кремния, мы получаем глубину анализа около 1,5 мкм. Для оценки глубины анализа в пористом кремнии общепринятой является модель Брюггемана [175], согласно которой коэффициент поглощения уменьшается с увеличением пористости, что должно вызывать увеличение измеренной толщины. Однако наличие поверхностного оксида и рассеяние носителей на решетке пор также влияют на результат расчета [176]. В работе [177] сообщается о значительном уменьшении глубины анализа с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния в пористом кремнии, по сравнению с монокристаллом. Это означает, что точная оценка глубины анализа затруднена. Но поскольку спектр p-Si, облученного флюенсом  $4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, не имеет интенсивного пика при 520 см<sup>-1</sup>, соответствующего глубокому неизмененному слою p-Si, можно сделать вывод, что глубина анализа была не более 1,6 мкм, то есть толщины слоя, модифицированного ионными пучками.

С ростом флюенса снижается интенсивность данного пика и происходит смещение максимума в область меньших волновых векторов. Смещение пика, соответствующего сигналу от кристаллической фазы кремния, может говорить о присутствии в структуре нанокристаллов, что приводит к ослаблению правил отбора по волновому числу. А увеличение смещения может объясняться разрушением нанокристаллов. Смещение пика при 520 см<sup>-1</sup> в работе [164] также объясняется наличием и изменением размера нанокристаллов. Однако в приведённой работе пластины пористого кремния облучались ионами кислорода. В нашей работе в качестве налетающих частиц были выбраны ионы инертного газа гелия, что позволяет исключить влияние образования химических связей между атомами кремния и атомами внедрённых частиц. Снижение интенсивности пика сопровождается образованием "хвоста" в области более низких значений сдвига КРС. Широкий пик на 480 см<sup>-1</sup>, соответствующий аморфной фазе кремния, появляется в спектре образца, облучённого флюенсом  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>, и растёт вместе с ростом флюенса.

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 [178, 179] задаётся выражением (44):

$$I_{LO}(\omega) = \int_0^1 \frac{4\pi q^2 |c(0, \mathbf{q})|^2}{[\omega - \omega_{LO}(\mathbf{q})]^2 + [0.5\Gamma_c]^2} dq \quad (44)$$

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 в единицах сдвига КРС (см. формулу 43) продольных оптических (LO) фононных колебаний вдоль направления [100] в кристалле и  $\Gamma_c$  – ширина на половине высоты пика кристаллического кремния ( $5,5 \text{ см}^{-1}$ ).

Феноменологическое выражение, следующее из указанного значения дисперсии кривой для LO фонона, имеет вид [179]:

$$\omega_{LO}^2(\mathbf{q}) = A + B \cos(\pi \mathbf{q} / 2) \quad (45)$$

где  $A = 1.7207 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$  и  $B = 1.0 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$ . При  $\mathbf{q} = 0$  уравнение 45 даёт  $\omega_{LO} = 521.6 \text{ см}^{-1}$ , что хорошо согласуется со значением сдвига КРС LO моды в кристаллическом кремнии. Сигнал в КР-спектре, соответствующий аморфной фазе, даётся выражением [180]:

$$I_d(\omega) = \Gamma_d / [(\omega + \omega_d)^2 + (0.5\Gamma_d)^2] \quad (46)$$

где  $\omega_d$  – фононная частота в единицах сдвига КРС и  $\Gamma_d$  – полная ширина на половине высоты. В модели предполагается, что аморфная фаза окружает нанокристалл. Итоговый спектр может быть представлен, как

$$I_g(\omega) = P I_{LO}(\omega) + Q I_d(\omega) + R\omega + S \quad (47)$$

Где  $P, Q, R, S$  – константы.  $R\omega + S$  в уравнении 47 – фон. Рассчитанные таким образом КР-спектры пористого кремния для разных  $L$  сравнивались с экспериментальными.

Моделирование и сравнение линии комбинационного рассеяния первого порядка для оптического продольного фононного колебания с экспериментальным спектром было проведено с помощью пакета MATLAB. Полученные данным способом значения средних размеров нанокристаллов приведены на рис. 27. 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 близких значениях смещений на атом 0,7 для монокристаллического и 0,5 для пористого кремния, облученных ионами кремния и гелия соответственно, наблюдается значительно различающаяся картина спектров КР. Для пленки монокристаллического кремния 0,7 фра достаточно для разрушения структуры решетки, в пористом кремнии наблюдается интенсивный пик, характерный для кристаллической фазы, при значении 0,5 фра, что может быть связано с наличием нанокристаллов в пористой структуре. При значении 1,0 фра на спектре всё ещё присутствует явный пик, соответствующий кристаллической фазе. Аналогичный результат был получен в [156]. Измерения РОР в режиме каналирования,

представленные в данной работе, показали, что бомбардировка  $\text{He}^+$  изменяет кристаллическую структуру монокристаллического кремния гораздо быстрее, чем образцов p-Si.

После исследования дефектообразования и влияния ионного облучения на структуру пористого кремния, было исследовано влияние ионного облучения на спектр фотолюминесценции пористого кремния и на число парамагнитных центров.

#### 4. Изменение свойств пористого кремния при ионном облучении

В данном разделе приведены результаты исследования влияния ионного облучения на спектр фотолюминесценции пористого кремния и на концентрацию парамагнитных центров в пористом кремнии [A2-A4].

##### 4.1. Изменение оптических свойств пористого кремния после ионного облучения

Было обнаружено, что мезопористый кремний, полученный описанным выше способом, обладает фотолюминесценцией на длине волны 690 нм (рис. 28). После облучения ионами ксенона  $\text{Xe}^{14+}$  с энергией 217 кэВ и дозой  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  максимум полосы ФЛ находится на длине волны 660 нм. С последующим увеличением дозы облучения происходит снижение интенсивности фотолюминесценции пористого кремния, но длина волны излучения не изменяется.

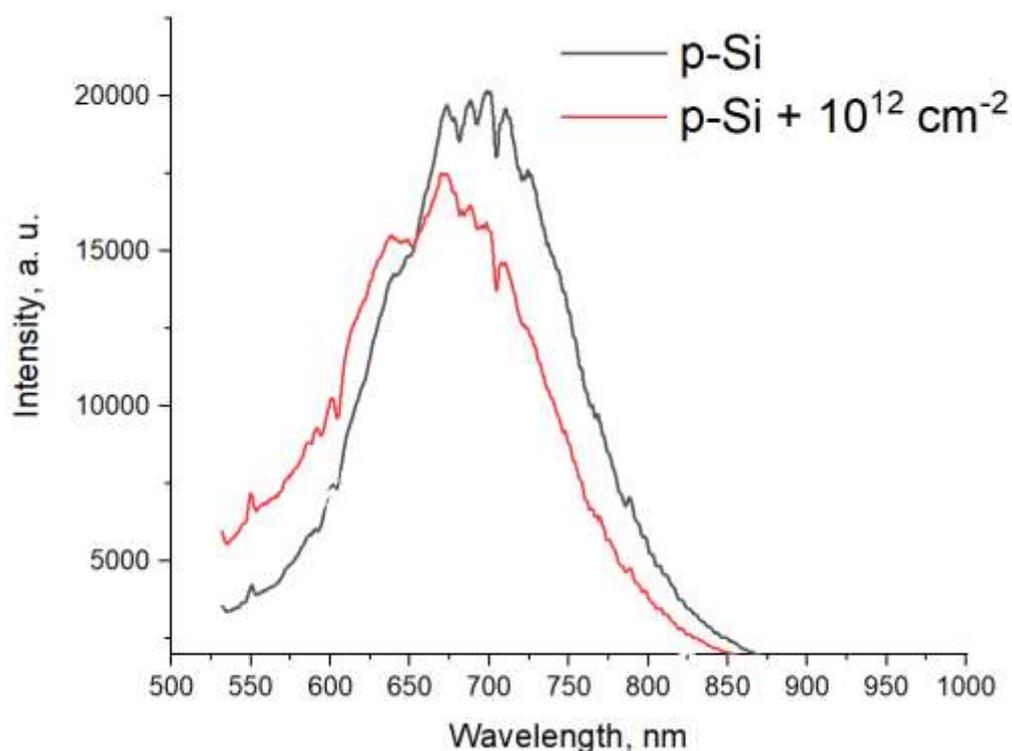


Рисунок 28. Спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения ионами  $\text{Xe}^{14+}$  с энергией 217 кэВ и дозой  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

При имплантации многозарядных ионов на процессы аморфизации может оказывать влияние эффект кулоновского взрыва. Резкое изменение плотности заряда в окрестности

внедряемой частицы может приводить к сильному разрушению структуры образца [181]. Однако согласно [182] при движении заряженной частицы в твёрдом теле её зарядовое состояние стремится к некоторому равновесному состоянию, зависящему от начальной энергии частицы и не зависящему от начального заряда. Следовательно, процессы, обусловленные кулоновским взрывом, оказывают влияние на процесс взаимодействия частицы с веществом только в небольшом приповерхностном слое, который не даёт значительного вклада в спектры КРС и ФЛ. Таким образом, определяющим механизмом взаимодействия ионов с веществом и при имплантации многозарядных, и однозарядных ионов является каскадный механизм взаимодействия.

Для исследования природы фотолюминесценции и влияния на спектр фотолюминесценции ионного облучения была проведена имплантация ионов  $\text{Ar}^+$  с энергиями от 100 до 400 кэВ и флюенсами от  $10^{12}$  до  $10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  в макропористый кремний. Используемый макропористый кремний имеет толщину стенок примерно 200 нм (рис. 29), 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. С ростом энергии внедряемых частиц растёт их средний проективный пробег в веществе и толщина профиля распределения ионно-индуцированных дефектов. Таким образом, были созданы дефектные слои различной толщины. При увеличении ионного флюенса растёт концентрация ионно-индуцированных дефектов в модифицируемом слое. Сравнение спектров ФЛ пористого кремния до и после облучения позволит определить влияние ионно-индуцированных дефектов, их концентрации и положения, на фотолюминесценцию пористого кремния.

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  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  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. 29). Пористость образцов составила примерно 63%. Для дальнейшего исследования отбирались участки кремниевой пластины, удаленные от края области травления, чтобы избежать эффектов от неоднородности.

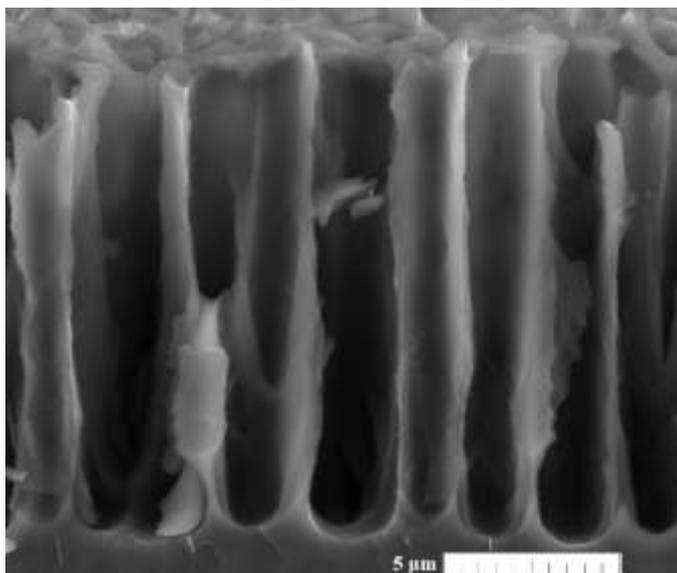


Рис. 29. Изображение скола плёнки пористого кремния на монокристалле кремния, полученное методом растровой электронной микроскопии.

#### 4.1.1. Влияние энергии ионов на ФЛ *p-Si*

На рисунке 30 представлены спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения. Необлучённый пористый кремний демонстрирует ФЛ с максимумом на длине волны 634 нм. После облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ максимум спектра смещается на длину волны 620 нм, интенсивность ФЛ возрастает почти в 10 раз. Интенсивность ФЛ пористого кремния после облучения ионами аргона с энергией 200 кэВ оказалась незначительно выше интенсивности фотолюминесценции исходной структуры, а после облучения ионами с энергией 300 кэВ возросла почти в пять раз. Максимумы спектров, полученных от образцов, облучённых с энергиями 200 и 300 кэВ, находятся примерно на одной длине волны 615 нм, при этом спектр образца, облучённого ионами с энергией 200 кэВ, имеет плечо в коротковолновой области спектра, отсутствующее в спектре ФЛ пористого кремния после облучения ионами с энергией 300 кэВ. Максимум спектра фотолюминесценции пористого кремния, облучённого с энергией 400 кэВ, находится на длине 634 нм, как и у необлучённого образца, но наблюдается возрастание интенсивности примерно в восемь раз, по сравнению с интенсивностью фотолюминесценции необлучённого пористого кремния.

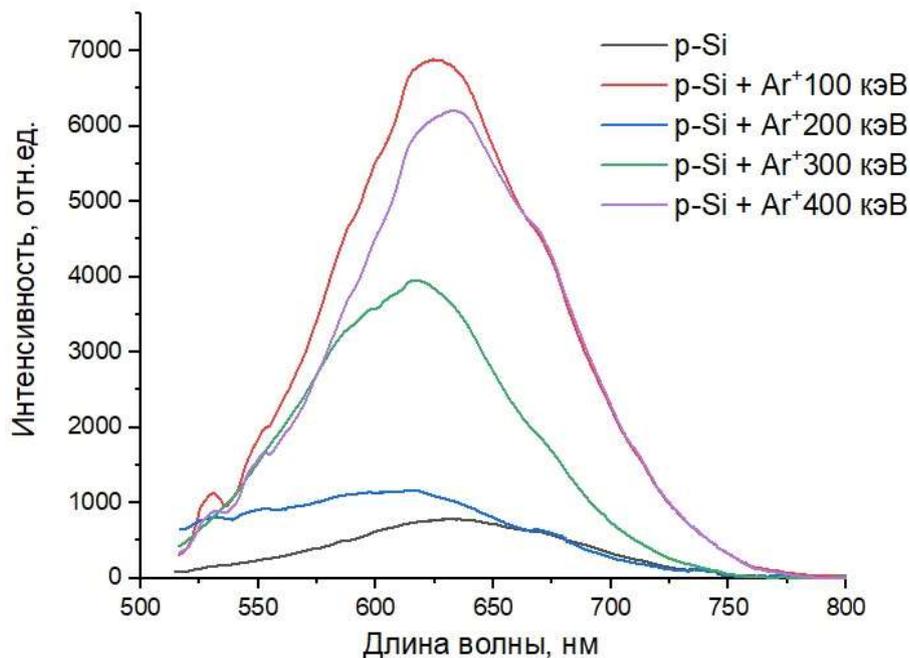


Рисунок 30. Спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения ионами  $Ar^+$  с энергиями 100 – 400 кэВ

Спектр ФЛ пористого кремния состоит из интенсивного пика с максимумом около длины волны 630 нм и более слабого пика с максимумом около 550 нм (рисунок 31). При травлении и последующем контакте с атмосферой, на развитой поверхности пористого кремния образуется аморфный оксид  $SiO_x$ . Согласно [62] в структуре пористого кремния содержится большое количество различных кислородных и водородных соединений. Именно эти соединения могут отвечать за возникновение длинноволнового пика с максимумом около длины волны 630 нм. Согласно [25, 51, 63, 97] пик фотолюминесценции пористого кремния в области длин волн 620-670 нм объясняется образованием  $SiO_x$  и  $H_ySiO_x$ , группами Si-OH и другими соединениями кремния, а сдвиг пика – изменением длины связи люминесцентных центров, вызванным ионной имплантацией. Пик в коротковолновой области спектра 500-550 нм, может объясняться люминесцирующими дефектами кремниевой матрицы, оксидного слоя или дефектами на границе раздела Si/ $SiO_x$  [25, 96, 100], присутствующими в структуре пористого кремния после травления. Prabakaran и др. [129] объясняют пик фотолюминесценции в области 530-550 нм присутствием аморфных нанозон, образовавшихся в результате ионной имплантации. Часто в качестве причины фотолюминесценции p-Si называют квантоворазмерные эффекты, связанные с нанокристаллами, присутствующими в структуре p-Si [5, 18, 183]. Согласно [184,185] длина волны ФЛ определяется размером нанокристалла и проходит весь диапазон видимого излучения. Однако средняя толщина стенки исследуемого p-Si равна примерно 200 нм, что значительно превышает размер структуры характерный для проявления квантоворазмерных

эффектов [67]. Таким образом, данный механизм люминесценции в данной работе рассматриваться не будет.

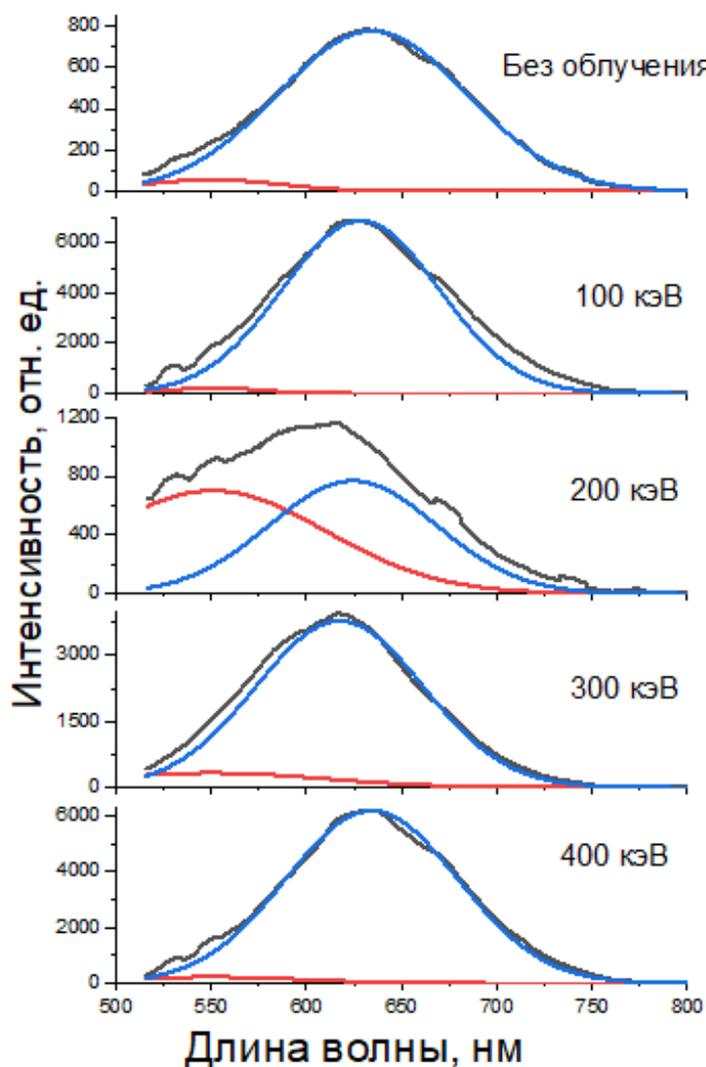


Рисунок 31. Аппроксимация спектров фотолюминесценции пористого кремния

Для оценки профиля распределения ионно-индуцированных дефектов, при помощи программного кода SRIM&TRIM было проведено моделирование имплантации ионов аргона с энергиями 100 – 400 кэВ в монокристаллический кремний. Учитывая особенности пористой структуры (столбчатые поры с толстыми стенками) и геометрию эксперимента, можно считать, что в монокристаллической части пористого кремния взаимодействие ионов с веществом не отличалось от случая монокристалла. Рассчитанные профили распределения вакансий по глубине приведены на рисунке 32. Видно, что с ростом энергии внедряемых ионов, профиль распределения ионно-индуцированных дефектов становится шире, а максимум распределения сдвигается вглубь образца. У поверхности присутствуют дефекты при всех энергиях имплантации.

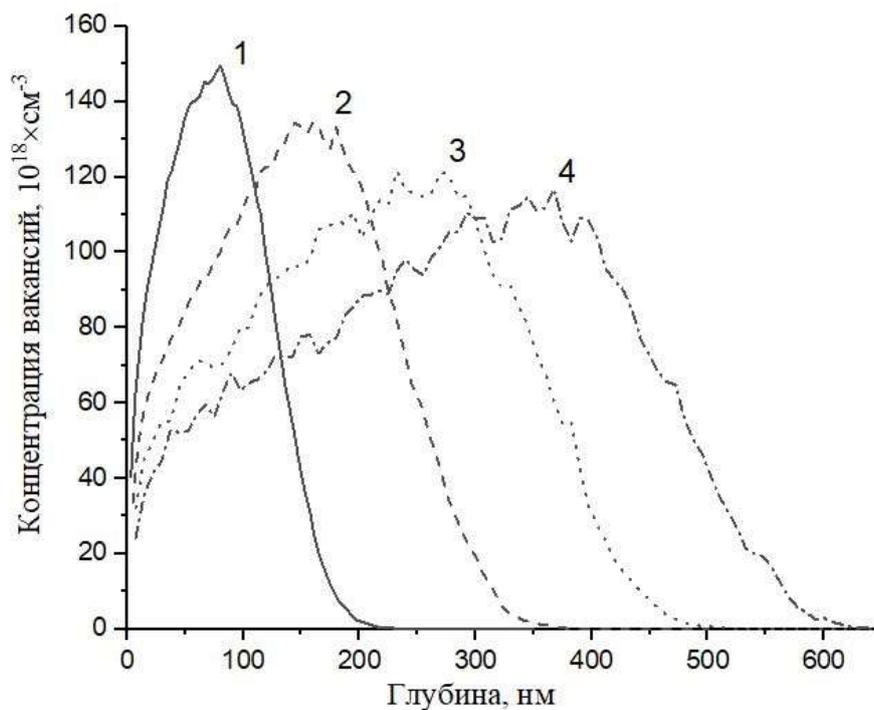


Рисунок 32. Профиль распределения вакансий, образовавшихся в пористом кремнии после облучения ионами аргона с энергиями 100 кэВ – кривая 1; 200 кэВ – кривая 2; 300 кэВ – кривая 3; 400 кэВ – кривая 4.

При исследовании фотолюминесценции пористого кремния также необходимо учитывать толщину слоя, дающего вклад в спектр ФЛ. Данная величина определяется коэффициентом поглощения среды и глубиной проникновения излучения. Согласно [174] глубина проникновения равна  $1/\alpha$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения. В отличие от монокристаллического кремния, для которого имеются данные в широком диапазоне длин волн сканирующего излучения [73], пористый кремний – это сложная структура, состоящая из монокристаллического кремниевого остова, покрытого аморфным оксидом, и полостей. В зависимости от параметров травления, можно получать структуры с различными пористостью, характерным размером кристаллической части и примесями оксидной плёнки. Согласно модели [175] коэффициент поглощения пористого кремния уменьшается с увеличением пористости, что должно вызывать сильное увеличение глубины проникновения лазерного излучения, однако предложенная модель никак не учитывает присутствие аморфного оксидного слоя, дефектов границы раздела и самой кремниевой матрицы, которые приводят к увеличению коэффициента поглощения [176, 177]. Всё это затрудняет оценку глубины проникновения лазерного излучения в пористый кремний, а данные, приведённые в литературе, противоречат друг другу. Например, в [186] глубина проникновения лазерного излучения с длиной волны 458 нм составляет 200 нм, в то время как для близкого значения длины волны 436 нм в [187] приводится значение 1,7 мкм, в [188] для лазера с длиной волны 445 нм – глубина

проникновения составляет 30 нм. Эти расхождения могут объясняться как неточностью оценки, так и различными параметрами, исследуемой структуры.

Спектр фотолюминесценции пористого кремния, не подвергавшегося ионному облучению, состоит из интенсивного пика с максимумом на длине волны 634 нм и слабого пика на длине волны 550 нм (рис. 31). После облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ интенсивность длинноволнового пика возрастает почти в 10 раз, а его максимум оказывается на длине волны 625 нм. Интенсивность коротковолнового пика возрастает примерно в два раза по сравнению с необлучённым образцом, при этом положение его максимума остаётся неизменным. Согласно рисунку 32, при имплантации ионов аргона с энергией 100 кэВ, модифицируется приповерхностный слой толщиной 200 нм, при этом средняя концентрация вакансий оказывается максимальной, по сравнению с профилями вакансий, индуцированных ионами при больших энергиях, и составляет  $7,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При высоких концентрациях дефектов ускоряется диффузия кислорода при последующем контакте облучённой пористой структуры с атмосферой [36], что приводит к активному образованию кислородных связей. Кроме того, при аморфизации возрастает коэффициент поглощения вещества [69], из-за чего значительно уменьшается глубина проникновения лазерного излучения. Этими факторами может объясняться значительное возрастание интенсивности длинноволнового пика, отвечающего за поверхностные состояния, и низкая интенсивность пика, относящегося к дефектам. Синий сдвиг длинноволнового пика может объясняться напряжениями в структуре, приводящими к увеличению длины связей люминесцентных центров, либо заменой водородной пассивации на кислородную.

Согласно рисунку 32, при энергии ионов 200 кэВ профиль распределения вакансий распространён вглубь образца вплоть до 350 нм, но при этом средняя концентрация вакансий равна  $7,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . После облучения пористого кремния ионами с энергией 200 кэВ интенсивность фотолюминесцентного пика с максимумом на длине волны 550 нм возрастает в 12 раз, а интенсивность длинноволнового пика остаётся на уровне необлучённого образца, положение максимумов обоих этих пиков, остаются неизменными по сравнению со спектрами фотолюминесценции необлучённого p-Si. Это может объясняться тем, что концентрация вакансий в этом случае оказывается наиболее эффективной, для образования люминесцирующих дефектов, а профиль вакансий распространён достаточно сильно вглубь образца, и сильного окисления внутренней структуры пористого кремния не происходит.

Спектр ФЛ пористого кремния, облучённого ионами с энергией 300 кэВ, демонстрирует пик с максимумом на длине волны 617 нм и интенсивностью в 5 раз большей, чем интенсивность

аналогичного пика необлучённой структуры. Пик с максимумом на длине волны 550 нм не изменяет своего положения, а его интенсивность почти в два раза ниже, чем интенсивность аналогичного пика ФЛ образца, облучённого ионами с энергией 200 кэВ, и в 4 раз выше, по сравнению с интенсивностью аналогичного пика ФЛ необлучённой структуры. Средняя концентрация вакансий, индуцированных при облучении ионами аргона с энергией 300 кэВ, ниже, чем при энергии 200 кэВ, и составляет  $6,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Также возможно, что возбуждающее фотолюминесценцию излучение не проникает на всю глубину распределения вакансий при данной энергии (до 400-500 нм). Этим объясняется сравнительное снижение интенсивности коротковолнового пика. Из возрастания интенсивности длинноволнового пика можно сделать вывод, что при данных параметрах имплантации на внутренней поверхности пористого кремния образуется большое количество оборванных связей, которые окисляются при контакте с атмосферой.

Спектр ФЛ образца, облучённого с энергией 400 кэВ, демонстрирует длинноволновый пик, практически равный по интенсивности аналогичному пику при 100 кэВ, при этом интенсивность коротковолнового пика при энергии имплантации 400 кэВ совпадает с интенсивностью аналогичного пика у необлучённого образца. При данной энергии средняя плотность индуцированных при ионном облучении вакансий наиболее низкая среди всех облучённых образцов ( $6,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Интенсивность коротковолнового пика на уровне исходного образца говорит о том, что при данной концентрации вакансий не происходит создания люминесцирующих дефектов, а происходит эффективное создание оборванных связей, образующих при контакте с кислородом поверхностные соединения, являющиеся люминесцентными центрами. Также как и в предыдущем случае, излучение, возбуждающее ФЛ, может не проникать на достаточную глубину и не достигать слоя с максимальной концентрацией дефектов (~400 – 500 нм), который бы мог повлиять на интенсивность коротковолнового пика. То есть для данного типа пористого кремния, вклад в фотолюминесценцию даёт приповерхностный слой толщиной около 400 нм.

Таким образом, исследуя интенсивность коротковолнового пика, отвечающего за дефекты, можно оценить толщину люминесцирующего слоя.

Методом ионной имплантации в плёнках пористого кремния созданы дефектные слои с различной концентрацией дефектов. Измерены спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения.

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. При концентрации дефектов  $7,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  происходит сильное разупорядочение структуры, при котором происходит активное окисление, что препятствует образованию значительного числа люминесцирующих дефектов.

Предложен метод оценки толщины люминесцирующего слоя по анализу пика фотолюминесценции отвечающего за дефекты.

#### 4.1.2. Влияние ионного флюенса на ФЛ p-Si

Для исследования влияния ионного флюенса на фотолюминесценцию пористого кремния, плёнки макропористого кремния облучались ионами аргона  $\text{Ar}^+$  с энергией 100 кэВ и флюенсами от  $3 \cdot 10^{12}$  до  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

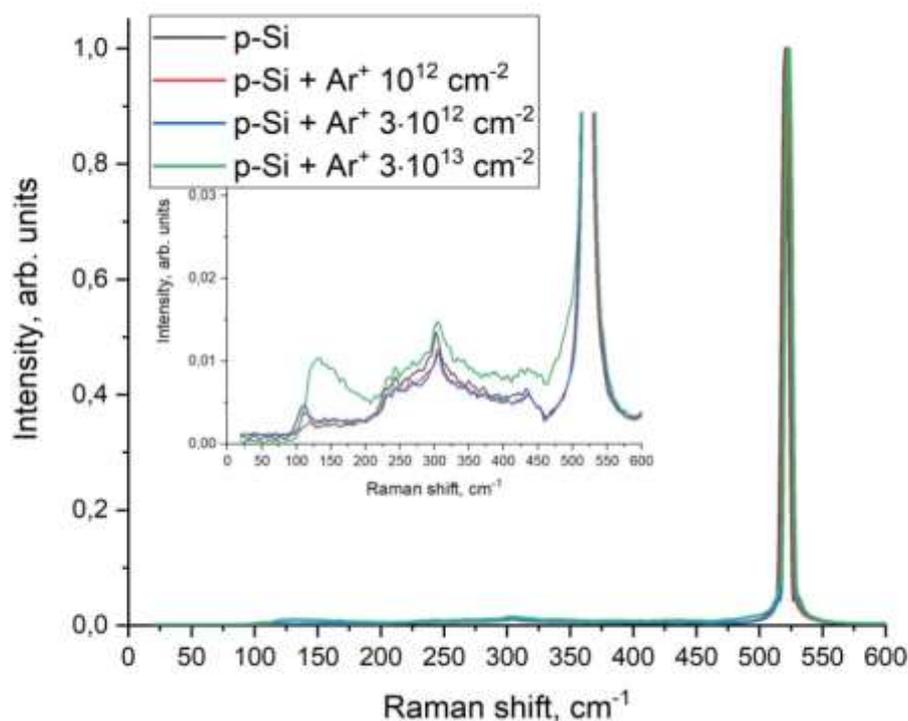


Рисунок 33. Спектры комбинационного рассеяния света, полученные от пористого кремния до и после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсами  $3 \cdot 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$

На рисунке 33 приведены спектры комбинационного рассеяния света от образцов до и после облучения. Видно, что спектры для всех образцов содержат интенсивный пик на  $520 \text{ см}^{-1}$ , согласно [155], соответствующий LO моде монокристаллического кремния. Пик с максимумом на  $307 \text{ см}^{-1}$  соответствует ТА моде монокристаллического кремния [167]. Слабый пик в районе

440  $\text{см}^{-1}$  соответствует рассеянию от аморфного диоксида кремния [173]. Спектры образцов, облучённых при наименьшем флюенсе ( $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) не имеют существенных отличий от спектра необлучённого образца. На спектрах образцов, облучённых с флюенсами  $3 \cdot 10^{13}$  и  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ , у интенсивного пика на  $520 \text{ см}^{-1}$  появляется плечо в области меньших волновых чисел (рис. 33 на вставке), и возрастает интенсивность пика с максимумом на  $132 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о начале процесса аморфизации [167].

На рисунке 34 представлены спектры ФЛ до и после облучения. Изменение ионного флюенса и, следовательно, изменение концентрации ионно-индуцированных дефектов в значительно более широком диапазоне, чем в случае, рассмотренном выше, и при постоянной толщине модифицированного слоя, позволило выявить присутствие в спектре фотолюминесценции третьей компоненты.

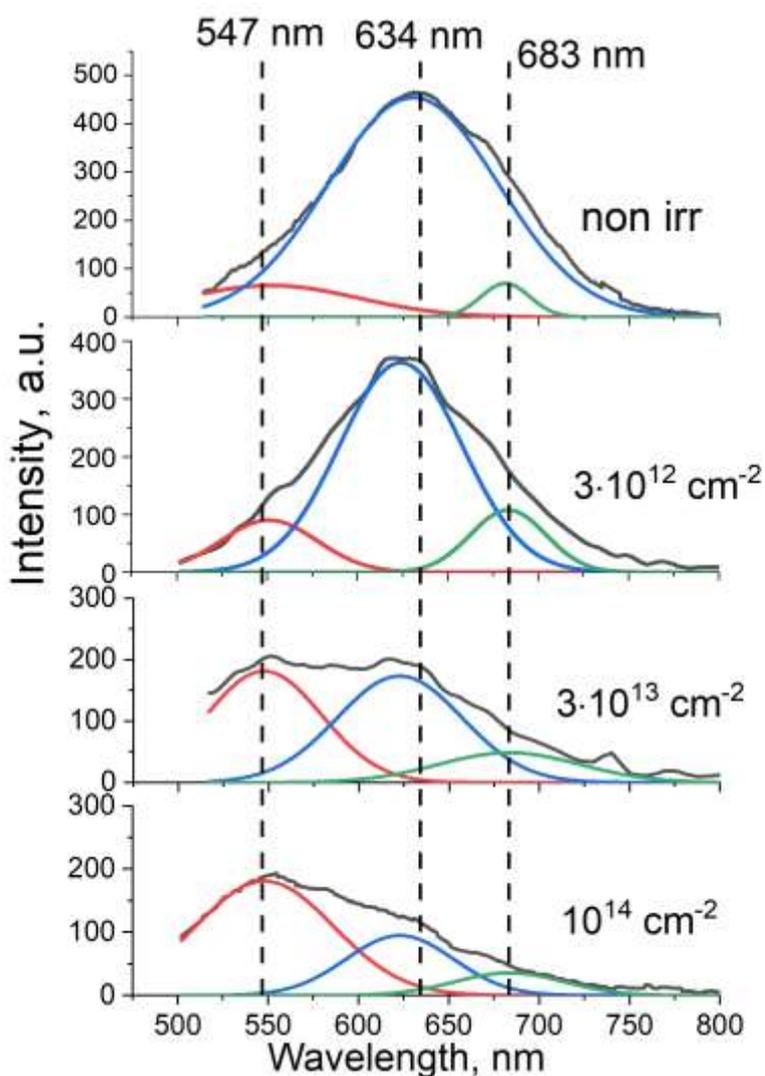


Рисунок 34. Спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсами  $3 \cdot 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$

Видно, что спектры ФЛ для всех образцов состоят из трёх пиков, находящихся около 547 нм, 634 нм и 683 нм. Причём положение пиков на 547 нм и 683 нм остаётся постоянным при всех флюенсах. Интенсивность пика с максимумом на длине волны 547 нм монотонно возрастает с ростом ионного флюенса. Как говорилось выше, данный пик может относиться к дефектам кремниевой матрицы или оксидного слоя, возникающим при ионной имплантации, концентрация которых возрастает с ростом флюенса. В работах [25, 96, 100] пик в данной области относится к кислородным дефектам в  $\text{SiO}_x$ , в [97] – к фотолюминесценции самой кремниевой матрицы, а в [129] – к аморфным нанозонам, возникающим при ионной имплантации.

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 случае постоянного флюенса и переменной энергии, рассмотренном в предыдущем пункте, в разложении спектров на компоненты данный пик явно не присутствовал, особенно хорошо это видно при энергиях от 200 до 400 кэВ. Можно предположить, что соответствующие данным параметрам облучения концентрации дефектов недостаточны для активации образования данного соединения, а при флюенсе  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  достигается максимальная интенсивность. При больших флюенсах, концентрация дефектов возрастает, что препятствует образованию данного соединения. В литературе рассмотрение этого пика встречается редко. В работе [189] его относят к некоторым поверхностным состояниям. В работе [190] близкий пик на 693 нм относят к дефектам в  $\text{SiO}_2$ . Данный вопрос требует дополнительного более подробного исследования.

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  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  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 [29]. В работах [25, 51, 63, 97] ФЛ p-Si в области длин волн 640-670 нм объясняется образованием  $\text{SiO}_x$  и  $\text{H}_y\text{SiO}_x$  и группами Si-OH и другим поверхностным состояниям. В работах [23, 51] пик на длине волны около 610 нм относится к связям  $\text{Si-H}_{x(x=1, 2, 3)}$ , Si-O-Si, Si-O-H.

#### 4.1.3. Исследование стабильности ФЛ p-Si

На рисунке 35 приведены спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и дозами  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$  полученные сразу после облучения и через 6 месяцев экспонирования в атмосфере.

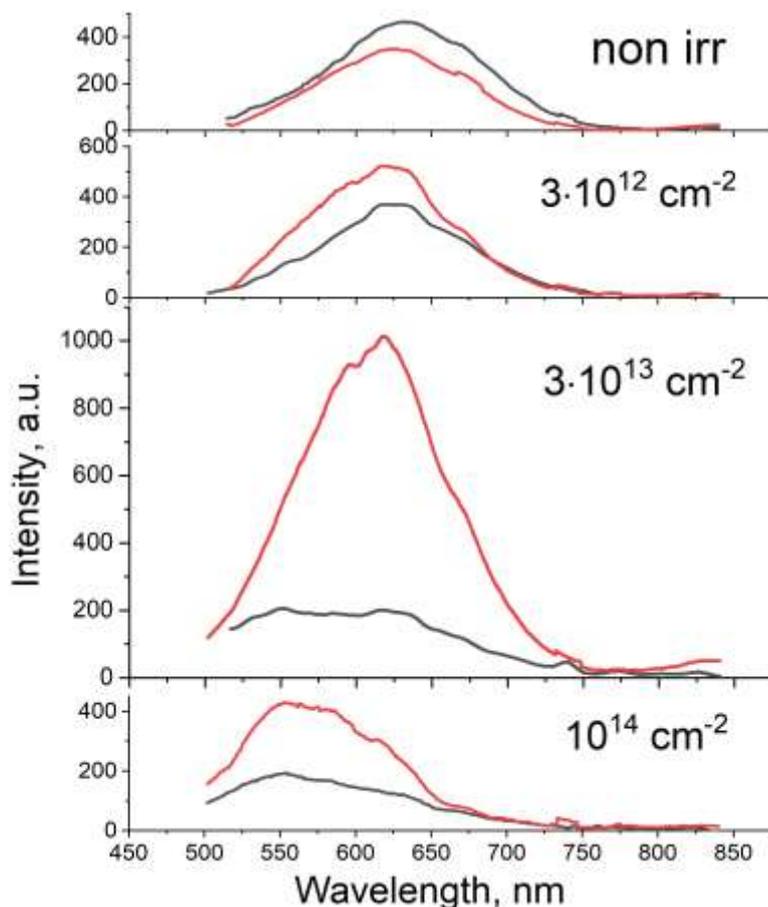


Рисунок 35. Спектры фотолюминесценции пористого кремния до и после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и дозами  $3 \cdot 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$  сразу после облучения (чёрная кривая) и после шести месяцев экспонирования в атмосфере (красная кривая).

Интенсивность ФЛ необлучённого образца через шесть месяцев экспонирования в атмосфере снизилась на 25%. Также наблюдается небольшое смещение в область меньших длин волн. В [16, 191] наблюдается аналогичное снижение интенсивности и синий сдвиг максимума спектра. Однако, в [191] синий сдвиг объясняется уменьшением среднего размера нанокристалла в структуре пористого кремния, что, как говорилось выше, в нашем случае не может оказывать влияния. Образцы, облучённые ионами аргона с дозами  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , демонстрируют возрастание интенсивности фотолюминесценции со временем. Интенсивность образца, облучённого с меньшей дозой, возрастает на 31%, а интенсивность ФЛ образца, облучённого с флюенсом  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , возрастает в 8 раз. Во всех случаях максимум пика

сдвигается с 622 нм на длину волны 615 нм. Такое поведение может объясняться более сильным окислением и продолжением замены водородной пассивации на кислородную. В [63] показано, что экспонирование на воздухе в течение нескольких месяцев приводит к разрушению связей Si-Si и Si-H<sub>x</sub>, и возрастанию количества связей Si-O-Si. Причём при меньшей дозе через 6 месяцев после облучения интенсивность восстанавливается до исходного уровня до облучения, а интенсивность ФЛ при дозе  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  после шести месяцев экспонирования в атмосфере значительно превышает интенсивность ФЛ исходного образца.

В случае наибольшего флюенса  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  изменение спектра ФЛ со временем носит иной характер. Образец, облучённый ионами аргона с флюенсом  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ , демонстрирует возрастание интенсивности фотолюминесценции со временем на 49%. В этом случае интенсивность пика с максимумом около 615 нм возрастает примерно в 2 раза (рисунок 36). Интенсивность коротковолнового пика также возрастает в два раза. Также становится хорошо видно, что данный пик состоит из двух компонент: с максимумом на длине волны 530 нм и с максимумом на длине волны 570 нм. Эти два пика могут относиться к двум различным типам дефектов. Данный пик на спектре ФЛ, полученном сразу после имплантации также может быть разложен на две данные компоненты, но с большей шириной на половине высоты. Согласно [29] пик фотолюминесценции с максимумом на длине волны 570 нм относится к кислородным дефектам в SiO<sub>x</sub>. А пик с максимумом около длины волны 530 нм относится к дефектам самой кремниевой матрицы [97]. А в работе [96] оба эти пика относятся к дефектным состояниям SiO<sub>2</sub>.

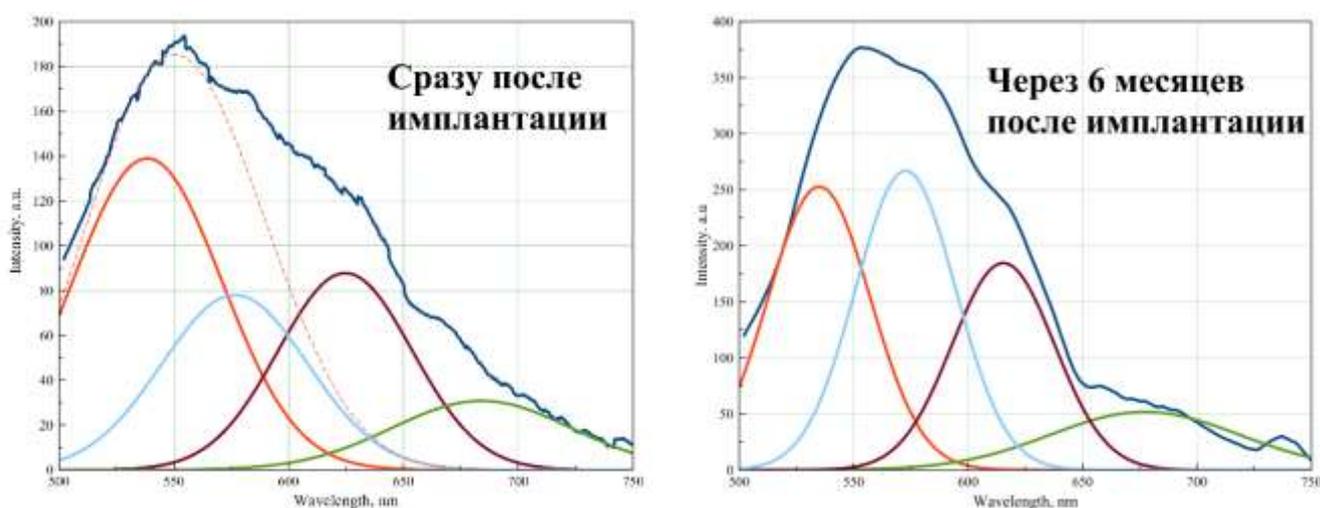


Рисунок 36. Спектры фотолюминесценции пористого кремния после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсом  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Для более детального исследования состава образцов были измерены ИК спектры монокристаллического кремния, а также пористого кремния до и после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсами от  $10^{12}$   $\text{см}^{-2}$  до  $10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  (см. рис. 37).

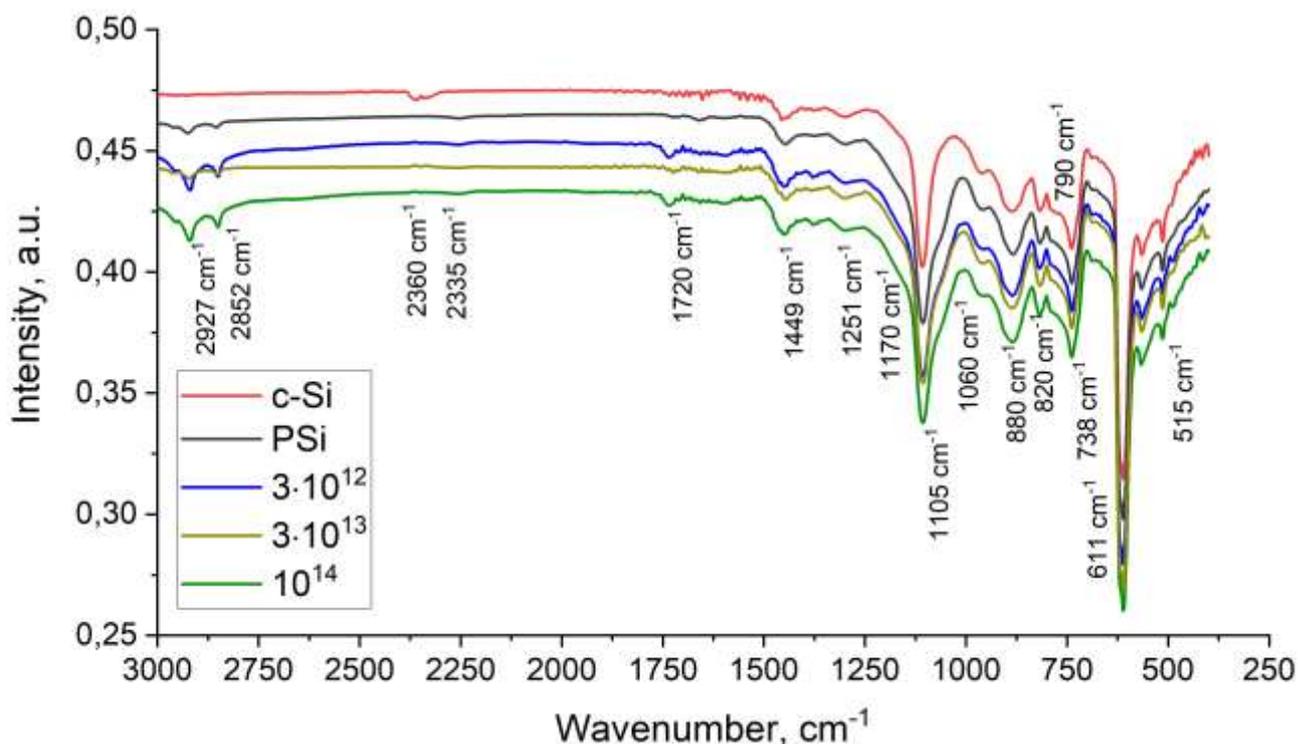


Рисунок 37. ИК-спектры необлучённого монокристалла кремния и пористого кремния после экспонирования в атмосфере до и после ионного облучения.

Все образцы пористого кремния имеют интенсивную линию  $1105 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую Si-O-Si [97]. Причём наиболее интенсивная линия Si-O-Si наблюдается у необлучённого p-Si, практически одинаковую, но меньшую интенсивность демонстрируют образцы, облучённые флюенсами  $3 \cdot 10^{12}$  и  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Ещё меньшую интенсивность имеет образец после облучения с флюенсом  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

ИК спектры всех образцов пористого кремния демонстрируют линии  $1060 \text{ см}^{-1}$  и  $1170 \text{ см}^{-1}$ , также соответствующие Si-O-Si, отсутствующие на спектре монокристаллического кремния [63, 97].

Спектры образцов пористого кремния демонстрируют более интенсивный пик  $880 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к соединению  $\text{O}_3\text{-SiH}$  или Si-O-Si bending vibration [95, 98] и пик на  $611 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к связям Si-Si [29].

Наиболее интенсивный пик, соответствующий связям Si-Si, демонстрирует спектр пористого кремния облучённого флюенсом  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

На спектрах присутствуют несколько слабых линий, соответствующих углеродным соединениям CH<sub>x</sub> (1449 см<sup>-1</sup>), C=O (1720 см<sup>-1</sup>), CO<sub>2</sub> (2335 см<sup>-1</sup>, 2360 см<sup>-1</sup>), СН в CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> (2927 см<sup>-1</sup> и 2852 см<sup>-1</sup> соответственно) [62, 63, 136]. Наиболее интенсивные линии CH<sub>x</sub> и C=O демонстрируют спектры образцов облучённых флюенсами  $3 \cdot 10^{12}$  и  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Линии CO<sub>2</sub> присутствуют только на спектре монокристаллического кремния. Линии, соответствующие CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>, отсутствуют на спектре монокристаллического кремния, имеют низкую интенсивность для необлучённого пористого кремния и образцов, облучённых флюенсами  $3 \cdot 10^{13}$  и  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>, и имеют наибольшую интенсивность на спектрах образцов после облучения с флюенсами  $3 \cdot 10^{12}$  и  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

Слабый пик в области 960 см<sup>-1</sup> наиболее вероятно связан с колебаниями связей SiH- в Si<sub>2</sub>-H-SiH, его интенсивность существенно не изменяется при облучении, присутствует на всех спектрах.

Показано, что фотолюминесценция пористого кремния, облучённого ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсом  $3 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, имеет тенденцию к восстановлению до уровней, соответствующих необлучённому образцу. Фотолюминесценция образца, облучённого с флюенсом  $3 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, возрастает в 8 раз, что более чем в два раза, превышает интенсивность фотолюминесценции пористого кремния сразу после травления. Экспонирование в атмосфере образца, облучённого с флюенсом  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>, 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.

Далее будет показано, что метод ионной имплантации позволяет значительно увеличивать концентрацию парамагнитных центров.

## 4.2. Изменение магнитных свойств пористого кремния после ионного облучения

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 38. Видно, что ионное облучение приводит к возрастанию концентрации парамагнитных центров на несколько порядков (с  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> до облучения до  $10^{19}$ - $10^{21}$  см<sup>-3</sup> после облучения ионами гелия и аргона в зависимости от флюенса). Поскольку эффективность наночастиц кремния в качестве контрастных агентов МРТ зависит от концентрации парамагнитных центров, то такое увеличение концентрации парамагнитных центров позволяет прогнозировать значительное улучшение свойств такого контрастного вещества в биологических тестах. При этом особо следует отметить, что изменение магнитных свойств было получено путем облучения ионами гелия и аргона, то есть без внесения примесей тяжелых металлов, в отличие от других предлагаемых современных способов получения магнитных кремниевых наноматериалов на основе пористого кремния [155].

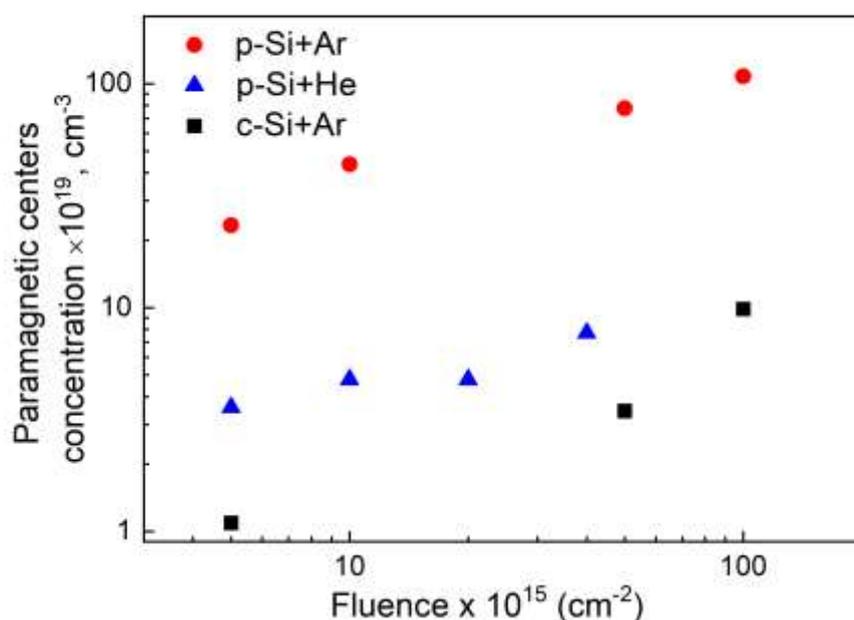


Рисунок 38. Зависимость числа парамагнитных центров в облученном кристаллическом и пористом кремнии при 150 keV He<sup>+</sup> и 80 keV Ar<sup>+</sup> от ионного флюенса

Переход от флюенсов облучения к числу смещений на атом (DPA) позволил показать разницу в скорости дефектообразования в монокристаллическом и пористом кремнии (рис 39).

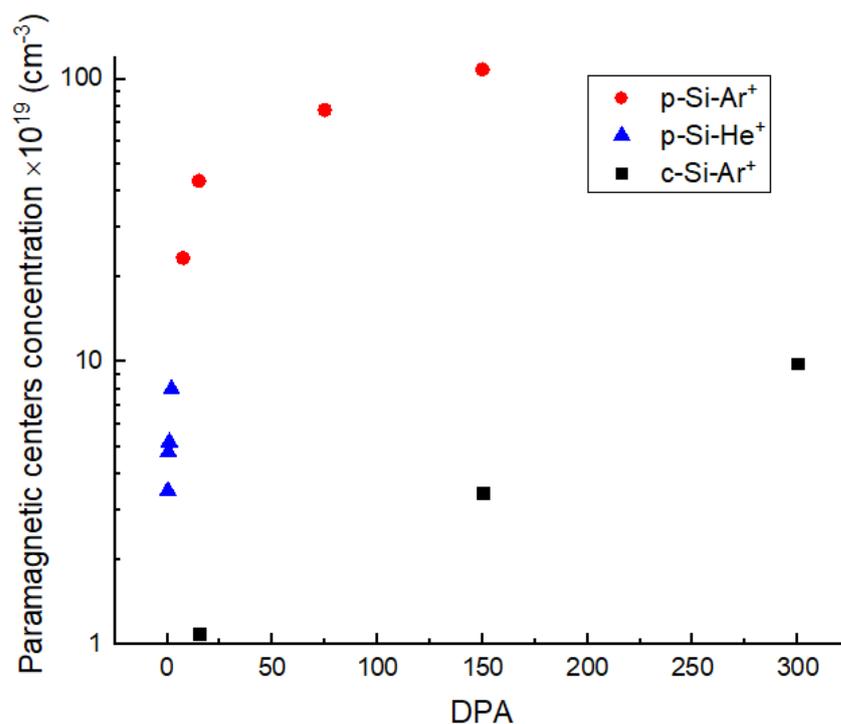


Рисунок. 39. Зависимость концентрации парамагнитных центров в облученном ионами He<sup>+</sup> и Ar<sup>+</sup> пористом и монокристаллическом кремнии от числа смещений на атом

С увеличением DPA наблюдается уменьшение скорости образования дефектов для пористого кремния. Такой подход к сравнению скорости процессов накопления дефектов в монокристаллическом и пористом кремнии ранее не был использован. Учитывая выводы работы [192], где подобные радиационно-индуцированные дефекты, создаваемые ионами He<sup>+</sup>, действовали как центры рассеяния для фононов в кремниевых нанонитях, и, принимая во внимание, что теплопроводность в нанонитях Si сильно зависит от их диаметра [193], можно предположить, что аналогичные механизмы могут быть задействованы в случае облученного пористого кремния, поскольку наблюдались как уменьшение размера (при помощи анализа КР-спектров), так и образование значительного числа дефектов (при помощи ЭПР).

## Заключение

1. Впервые показано, что метод РОР в сочетании с каналированием позволяет определять состав и расположение примесей по глубине, а так же исследовать однородность структуры пористого кремния. При помощи метода РОР в сочетании с каналированием показано, что образцы пористого кремния после травления содержат примесь фтора. Разработана методика на основе РОР 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 КР. Для пленки монокристаллического кремния 0,7 дРа достаточно для разрушения структуры решетки, а в пористом кремнии наблюдается интенсивный пик, характерный для кристаллической фазы, при значении 0,5 дРа, 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 (ДРА) концентрация парамагнитных центров в пористом кремнии значительно (примерно на порядок) превосходит то же значение в монокристаллическом. С увеличением ДРА 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.

Соискательница выражает благодарность своим научным руководителям – к.ф.-м.н. А.А. Шемухину и д.ф.-м.н. профессору В.С. Чернышу за организацию работы, плодотворные обсуждения и чуткое руководство. Автор благодарна М.Б. Гонгальскому (физический факультет МГУ, кафедра медицинской физики) и Ю.М. Спивак (СПбГУ ЛЭТИ) за предоставленные образцы, А.В. Назарову (НИИЯФ МГУ) за помощь в проведении ионного облучения, Ю.В. Балакшину (НИИЯФ МГУ) за помощь в проведении ионного облучения, измерение спектров резерфордского обратного рассеяния и конструктивную научную дискуссию, Е.Г. Лексиной (НИИЯФ МГУ) за помощь в проведении измерений методом инфракрасной спектроскопии, Е.А. Константиновой (физический факультет МГУ, Кафедра общей физики и молекулярной электроники) за помощь в измерении электронного парамагнитного резонанса, Д.А. Николаеву (физический факультет МГУ, кафедра фотоники и физики микроволн) за помощь в проведении численного моделирования. Также автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории ионно-пучковых нанотехнологий за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

**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)

## Литература

1. Y. Jung, Y. Huh, D.Kim, “Recent advances in surface engineering of porous silicon nanomaterials for biomedical applications”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 310, p. 110673, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110673>
2. D. Ge, J. Shi, J. Wei, L. Zhang, Z. Zhang, “Optical sensing analysis of bilayer porous silicon nanostructure”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 130. pp. 217-221, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.03.002>
3. S. Güler, Ç. Oruç, A. Altındal, “Electric field assisted deposition of E. coli bacteria into the pores of porous silicon”, *Journal of Microbiological Methods*, vol. 161, pp. 96–101, 2019 <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2019.04.018>
4. T. Kumeria, S. J. P. McInnes, S. Maher, A. Santos, “Porous silicon for drug delivery applications and theranostics: recent advances, critical review and perspectives”, *Expert Opinion on Drug Delivery*, vol. 14, pp.1407-1422, 2017. <https://doi.org/10.1080/17425247.2017.1317245>
5. S. Praveenkumar, D. Lingaraja, P. Mahiz Mathi, G. Dinesh Ram, “An experimental study of optoelectronic properties of porous silicon for solar cell application”, *Optik*, vol. 178. pp. 216-223, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.09.176>
6. S. Saager, B. Scheffel, O. Zywitzki, T. Modes, M. Piwko, S. Doerfler, H. Althues, C. Metzner, “Porous silicon thin films as anodes for lithium ion batteries deposited by co-evaporation of silicon and zinc”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 358, pp. 586-593, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.064>
7. S. Merazga, A. Cheriet, K. M'hammedi, A. Mefoued, N. Gabouze, “Investigation of porous silicon thin films for electrochemical hydrogen storage” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 9994-10002, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.017>
8. Y. Kumar, M. Herrera, F. Singh, K. U. Kumar, S. Kumar, D. Kanjilal, S.F.Olive-Méndez, V. Agarwal, “White and UV Emission from Swift Ion Irradiation Modified Zinc Oxide-Porous Silicon Nanocomposite through Cathodoluminescence Spectroscopy” *Physics Procedia*, vol. 29, pp. 12 – 17, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.684>
9. S. Bai, N. Zhang, C. Gao, Y. Xiong, “Defect engineering in photocatalytic materials” *Nano Energy*, vol. 53, pp.296-336, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.058>
10. V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, D.R. Islamov, “Electronic properties of hafnium oxide: A contribution from defects and traps” *Physics Reports*, vol. 613, pp.1-20, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.11.002>

11. S. R. Joshi, B. Padmanabhan, A. Chanda, N. Shukla, V.K. Malik, D. Kanjilal, S. Varma, “Optical studies of cobalt implanted rutile TiO<sub>2</sub> (110) surfaces” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 465, pp.112-127, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.038>
12. L. Pelaz, L.A. Marqués, J. Barbolla, “Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon”, *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 11, pp. 5947-5976, 2004. <https://doi.org/10.1063/1.1808484>
13. A.A. Shemukhin, A.V. Nazarov, Yu.V. Balakshin, V.S. Chernysh, “Defect formation and recrystallization in the silicon on sapphire films under Si<sup>+</sup> irradiation” *Nucl. Instr. Meth. B*, vol. 354, pp. 274-276, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.11.090>
14. F. Corsetti, A.A. Mostofi. “The silicon vacancy: insights from large- scale electronic structure calculations and maximally-localized Wannier functions”, *Phys. Rev. B*, vol. 84, pp.1-10, 2011.
15. А.В. Кожемяко (Кононина), А.П. Евсеев, Ю.В. Балакшин, А.А. Шемухин, “Особенности дефектообразования в наноструктурированном кремнии при ионном облучении”, *ФТП*, Том 53, №6, сс. 810-815, 2019. <https://journals.ioffe.ru/articles/47734>
16. V.S. Vendamani, S.V.S. Nageswara Rao, A.P. Pathak, “Structural and optical properties of porous silicon prepared by anodic etching of irradiated silicon”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 315, pp. 188-181, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.04.085>
17. S. Hamad, G.K. Podagatlapalli, V.S. Vendamani, S.V.S. Nageswara Rao, A.P. Pathak, S.P. Tewari, S. Venugopal Rao, “Femtosecond Ablation of Silicon in Acetone: Tunable Photoluminescence from Generated Nanoparticles and Fabrication of Surface Nanostructures” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.118, no. 13, pp.7139-7151, 2014. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp501152x>
18. G.G.Ali, I.B. Karomi, A.A. Sulaiman, A. M. Mohammed, “Properties of P-type porous silicon bombarded by neutrons”, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B*, vol. 468, pp. 23–27, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.02.022>
19. С.П. Зимин, “Пористый кремний – материал с новыми свойствами”, *Соросовский образовательный журнал*, Том 8, №1, сс.101–107, 2004  
[http://window.edu.ru/resource/217/21217/files/0401\\_101.pdf](http://window.edu.ru/resource/217/21217/files/0401_101.pdf)
20. А.А. Копылов, А.Н. Холодилов, “Инфракрасное поглощение в пористом кремнии, полученном в электролитах, содержащих этанол”, *Физика и техника полупроводников*, Том 31, № 5, сс. 556–558, 1997. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/32815>
21. L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”, *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, pp. 1046-1048, 1990. <https://doi.org/10.1063/1.103561>

22. В.В. Трегулов, “Пористый кремний: технология, свойства, применение: монография”, Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. Рязань, 124 с., 2011.
23. F.A. Harraz, “Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review”, *Sensors and Actuators B*, vol. 202, pp. 897–912, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>
24. Yulia Spivak, “Porous Silicon as a Material for Nanocomposites and the Effect of its Parameters on the Morphology of Silver Clusters”, *Conference: 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech)*. pp. 244-248, 2018. DOI:10.1109/EExPolytech.2018.8564424
25. M. Kopani, M. Mikula, D. Kosnac, P. Vojtek, J. Gregus, E. Vavrinsky, M. Jergel, E. Pincik, “Effect of etching time on structure of p-type porous silicon”, *Applied Surface Science*, vol. 461, pp. 44-47, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.228>
26. Y.Al-Douri, N.Badi, C.H.Voon, “Etching time effect on optical properties of porous silicon for solar cells fabrication”, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 147, pp. 343-349, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.08.107>
27. W.Y. Tong, M.J. Sweetman, E.R. Marzouk, C. Fraser, T. Kuchel, N.H. Voelcker, “Towards a subcutaneous optical biosensor based on thermally hydrocarbonised porous silicon”, *Biomaterials*, vol. 74, pp. 217–230, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.09.045>
28. W. McSweeney, H. Geaney, C. O'Dwyer, “Metal-assisted chemical etching of silicon and the behavior of nanoscale silicon materials as Li-ion battery anodes”, *Nano Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 1395–1442, 2015. DOI:10.1007/s12274-014-0659-9
29. X.W. Du, Y. Jin, N.Q. Zhao, Y.S. Fu, S.A. Kulinich, “Controlling surface states and photoluminescence of porous silicon by low-energy-ions irradiation”, *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 8, pp. 2479–2482, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.075>
30. J.-H. Park, L. Gu1, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor, “Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications”, *Nature Materials*, vol. 8, pp. 331–336, 2009. DOI: 10.1038/NMAT2398
31. W.J. Salcedo, M.S. Braga, R.F.V.V. Jaimes, “Huge enhancement of photoluminescence emission from porous silicon film doped with Cr(III) ions”, *Journal of Luminescence*, vol. 199, pp.109–111, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.027>
32. М.А. Елистратова, Н.М. Романов, Д.Н. Горячев, И.Б. Захарова, О.М. Сресели, “ Влияние гамма-облучения на фотолюминесценцию пористого кремния”, *Физика и техника полупроводников*, Том 51, № 4, сс. 507-511, 2017. DOI: 10.21883/FTP.2017.04.44343.8451
33. Y. Yamauchi, T. Sakurai, Y. Hirohata, T. Hino, M. Nishikawa, “Blue shift of photoluminescence spectrum of porous silicon by helium ion irradiation” *Vacuum*, vol. 66, iss. 3-4, pp. 415–418, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00164-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00164-1)

34. K. Sehrawat, F. Singh, B.P. Singh, R.M. Mehra, “Ion beam modification of porous silicon using high energy Au<sup>+7</sup> ions and its impact on photoluminescence spectra”, *Journal of Luminescence*, vol. 106, iss. 1, pp. 21–29, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00130-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00130-3)
35. M.S. Bresler, O.B. Gusev, E.I. Terukov, A. Froitzheim, W. Fuhs, “Edge electroluminescence of silicon: amorphous silicon – crystalline silicon heterostructure”, *Phys. Solid State.*, vol. 46, pp.13–16, 2004. <https://doi.org/10.1134/1.1641911>
36. S.N. Shamin, V.R. Galakhov, V.I. Aksenova, A.N. Karpov, N.L. Shvartz, Z. Yanovitskaya Sh., V.A. Volodin, I.V. Antonova, T.B. Yezhevskaya, J. Jędrzejewski, E. Savir, T.B. Balberg, “X-ray and infrared spectroscopy of the layers obtained by co-deposition of spatially separated sources of SiO<sub>2</sub> and Si”, *Semiconductors*, vol. 44, no. 4, pp. 531–536, 2010.  
DOI:10.1134/S1063782610040214
37. S.K. Lazaruk, A.V. Dolbik, V.A. Labunov, V.E. Borisenko, “Combustion and explosion of nanostructured silicon in microsystem devices” *Semiconductors*, vol. 41, no. 9, pp. 1113–1116, 2007. DOI:10.1134/S1063782607090175
38. S.A. Dyakov, E.V. Astrova, T.S. Perova, S.G. Tikhodeev, N.A. Gippius, V.Yu Timoshenko, “Optical properties of grooved silicon microstructures: theory and experiment”, *JETP*, vol. 113, no. 1, pp. 80–85, 2011. <https://doi.org/10.1134/S1063776111060161>
39. S. Furukawa, T. Miyasato, “Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H”, *Physical Review B.*, vol. 38, no. 8, P.5726 - 5729, 1988.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.5726>
40. S. Furukawa, T. Miyasato, “Three-Dimensional Quantum Well Effects in Ultrafine Silicon Particles”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 11, pp. L2207-L2209, 1988.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L2207>
41. H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, T. Nakagiri, “Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles”, *Applied Physics Letters*, vol. 56, iss. 24, pp. 2379-2380, 1990. <https://doi.org/10.1063/1.102921>
42. V. Lemann, U. Gösele, “Porous silicon formation: A quantum wire effect”, *Applied Physics Letters*, vol. 58, iss. 8, pp.856, 1991. <https://doi.org/10.1063/1.104512>
43. S. John, “Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices”, *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 23, pp. 2486-2489, 1987.  
doi:10.1103/PhysRevLett.58.2486
44. A.-Sh. Chu, S.H. Zaidi, S.R.J. Brueck, “Fabrication and Raman scattering studies of one-dimensional nanometer structures in (110) silicon”, *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 7, pp. 905-907, 1993. <https://doi.org/10.1063/1.109868>
45. M. Elwenspoek, H.V. Jansen, “Silicon Micromachining”, *Cambridge University Press*, 1998.

46. S.H. Zaidi, A.-Sh. Chu, S.R.J. Brueck, “Optical properties of nanoscale, one-dimensional silicon grating structures”, *Applied Physics Letters*, vol. 80 (12), pp. 6997-7008, 1996.  
<https://doi.org/10.1063/1.363774>
47. Н.Н. Герасименко, Д.И. Смирнов, “Радиационная стойкость наноструктур”, *Нано- и микросистемная техника*, №9, сс. 2-11, 2008.
48. T.R. Oldham, F.B. McLean, “Total Ionizing Dose Effects in MOS Oxides and Devices”, *IEEE Trans. Nucl. Phys.*, vol. 50, no. 3, pp. 483-499, 2003.
49. P.S. Bhave, V.N. Bhoraskar, “Irradiation effects of high energy heavy ions on the switching characteristics of p-n junction diodes”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, vol. 127-128, pp. 383-387, 1997, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00962-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00962-7)
50. Ф.П. Коршунов, Г.В. Гатальский, Г.М. Иванов, “Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах” Минск, Наука и техника, гл. 9, 1978.
51. C.F. Ramirez-Gutierrez, J.C. Mosquera-Mosquera, M.E. Rodríguez-García, “Photoluminescence study of porous p-type silicon: Identification of radiative transitions”, *Journal of Luminescence*, vol. 201, pp.11–17, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.036>
52. H. Jia, X. Li, J. Song, X. Zhang, L. Luo, Y. He, B. Li, Y. Cai, S. Hu, X. Xiao, C. Wang, K.M. Rosso, R. Yi, R. Patel, J.-G. Zhang, “Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes”, *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15217-9>
53. M. Cui, L. Wang, X. Guo, E. Wang, Y. Yang, T. Wu, D. He, S. Liu and H. Yu, “Design hierarchical mesoporous/macroporous silicon-based composite anode material for low-cost high-performance lithiumion batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, pp. 3874-3881, 2019. DOI: 10.1039/C8TA11684A
54. S. De La Luz-Merino, M. E. Calixto, A. Méndez-Blas, “Nanostructured CuInSe<sub>2</sub> by electrodeposition with the assistance of porous silicon templates”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 163, pp. 362–368, 2015. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.07.051
55. A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov, “XANES and IR spectroscopy study of the electronic structure and chemical composition of porous silicon on n- and p-type substrates”, *Semiconductors*, vol. 45, no. 9, pp. 1183-1188, 2011. <https://doi.org/10.1134/S1063782611090168>
56. A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov, “Study of electronic structure and phase composition of porous silicon”, *Glass Physics and Chemistry*, vol. 38, no. 3, pp. 315-321, 2012. <https://doi.org/10.1134/S1087659612030091>

57. L. Canham (Ed.), “Handbook of Porous Silicon Editors”, *Springer International Publishing AG, part of Springer Nature*, 1613 p., 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6>
58. В.А. Георгобиани, К.А. Гончар, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, “ Структурные и фотолюминесцентные свойства нанонитей, формируемых металл-стимулированным химическим травлением монокристаллического кремния различной степени легирования”, *Физика и техника полупроводников*, том 49, вып. 8, сс. 1050-1055, 2015.
59. S.N. Nagornykh, V.I. Pavlenkov, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, V.A. Burdov, L.V. Krasilnikova, D.I. Kryzhkov, D.I. Tetelbaum, “ On the temperature dependence of silicon quantum dot photoluminescence”, *Russian Microelectronics*, том. 43, № 8, сс. 575-580, 2014. <https://doi.org/10.1134/S1063739714080101>
60. A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, P.V. Seredin, D.A. Minakov, E.P. Domashevskaya, “Variations of the optical characteristics of nano-, meso-, and macroporous silicon with time”, *Technical Physics*, том. 60, № 7, сс. 1096-1100, 2015. <https://doi.org/10.1134/S1063784215070166>
61. A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.S. Korolev, A.O. Timofeeva, V.K. Vasiliev, A.N. Shushunov, A.I. Bobrov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum, E.I. Shek, “Effect of ion doping on the dislocation-related photoluminescence in Si<sup>+</sup>-implanted silicon”, *Semiconductors*, том. 48, № 2, сс. 199-203, 2014. <https://doi.org/10.1134/S1063782614020183>
62. Yu.M. Spivak, S.V. Myakin, V.A. Moshnikov, M.F. Panov, A.O. Belorus, A.A. Bobkov, “Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions”, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, pp. 2629582, 2016.
63. A.S. Lenshin, P.V. Seredin, V.M. Kashkarov, D.A. Minakov, “Origins of photoluminescence degradation in porous silicon under irradiation and the way of its elimination” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 64, pp. 71–76, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.020>
64. V.S. Levitsky, A.S. Lenshin, P.V. Seredin, E.I. Terukov, “Study of the processes of optical properties degradation in meso- and macroporous silicon under the effect of solar radiation imitator”, *Semiconductors*, vol. 49 (11), pp. 1493–1498, 2015
65. A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, S. Turishchev Yu., M.S. Smirnov, E.P. Domashevskaya. “Effect of natural aging on photoluminescence of porous silicon”, *Tech. Phys. Lett.*, vol. 37, pp. 789–792, 2011
66. A.S. Lenshin, P.V. Seredin, B.L. Agapov, D.A. Minakov, V.M. Kashkarov, “Preparation and degradation of the optical properties of nano-, meso-, and macroporous silicon”, *Mater. Sci. Semicond. Process*, vol. 30, pp. 25–30, 2015

67. К.А. Гончар, Г.К. Мусабек, Т.И. Таурбаев, В.Ю. Тимошенко, “ Увеличение интенсивности фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в одномерных фотонных кристаллах на основе пористого кремния” *ФТП*, том 45, вып. 54, сс. 625-628, 2011.
68. H.S. Mavi, B.G. Rasheed, A.K. Shukla, R.K. Soni, S.C. Abbi, “Photoluminescence and Raman study of iron-passivated porous silicon”, *Materials Science and Engineering B*, vol. 97, iss. 3, pp. 239-244, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00594-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00594-9)
69. W. Zhao, J.M. White, “Dramatically improving polymer light-emitting diode performance by doping with inorganic salt”, *Applied Physics Letters*, vol. 87, iss. 10, p. 103503, 2005.
70. M. Rahmani, A. Moadhen, M.-A. Zaibi, H. Elhouichet, M. Oueslati, “Photoluminescence enhancement and stabilization of porous silicon passivated by iron”, *Journal of Luminescence*, vol. 128, iss. 11, pp. 1763-1766, 2008.
71. D. Zhu, Q. Chen, Y. Zhang “Transport properties in iron-passivated porous silicon”, *Applied Surface Science*, vol. 191, iss. 1-4, pp. 218-222, 2002.
72. D.Y. Lee, J.W. Park, J.Y. Leem, J.S. Kim, S.K. Kang, J.S. Son, H.B. Kang, Y.H. Mun, D.K. Lee, D.H. Kim, I.H. Bae, “Strong and stable red photoluminescence from porous silicon prepared by Fe-contaminated silicon”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 260, iss. 3-4, pp. 394-399, 2004.
73. M.A. Green, M.J. Keevers, “Optical Properties of Intrinsic Silicon at 300 K” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 3, no. 3, pp. 189–192, 1995. <https://doi.org/10.1002/pip.4670030303>
74. M. S. Salem, M. J. Sailor, F. A. Harraz, T. Sakka, Y. H. Ogata, “Electrochemical stabilization of porous silicon multilayers for sensing various chemical compounds”, *J. Appl. Phys*, vol. 100, no. 8, pp. 083520, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2360389>
75. K.P. Galvin, “A conceptually simple derivation of the Kelvin equation”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 16, pp. 4659-4660, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.030>
76. M.J. Sailor, J.R. Link, “Smart dust”: nanostructured devices in a grain of sand”, *Chem Commun*. pp. 1375-1383, 2005. <https://doi.org/10.1039/B417554A>
77. L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J. M. Keen, “Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature” *J. of Appl. Phys*, vol. 70, no 1, pp. 422-431, 1991. <https://doi.org/10.1063/1.350293>
78. N. Koshida, H. Koyama, “Visible electroluminescence from porous silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 347-349, 1992. <https://doi.org/10.1063/1.106652>
79. O. Syshchyk, V.A. Skryshevsky, O.O. Soldatkin, A.P. Soldatkin, “Enzyme biosensor systems based on porous silicon photoluminescence for detection of glucose, urea and heavy metals” *Biosensors and Bioelectronic*, vol. 66, pp. 89-94, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2014.10.075>

80. S. Chan, Y. Li, L.J. Rothberg, B.L. Miller, P.M. Fauchet, “Nanoscale silicon microcavities for biosensing”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 15, iss. 1-2, pp. 277-282, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00219-3](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00219-3)
81. K.-P.S. Dancil, D.P. Greiner, M.J. Sailor, “A Porous Silicon Optical Biosensor: Detection of Reversible Binding of IgG to a Protein A-Modified Surface”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pp. 7925-7930, 1999. <https://doi.org/10.1021/ja991421n>
82. S. Chan, S.R. Horner, P.M. Fauchet, B.L. Miller, “Identification of Gram Negative Bacteria Using Nanoscale Silicon Microcavities”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 11797-11798, 2001. <https://doi.org/10.1021/ja016555r>
83. M.P. Stewart, J.M. Buriak, “Chemical and Biological Applications of Porous Silicon Technology” *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 859-869, 2000. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200006\)12:12<859::AID-ADMA859>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200006)12:12<859::AID-ADMA859>3.0.CO;2-0)
84. M.S. Salem, M.J. Sailor, F.A. Harraz, T. Sakka, Y.H. Ogata, “Sensing of chemical vapor using a porous multilayer prepared from lightly doped silicon”, *Phys. Stat. Sol. (c)*, vol. 4, iss. 6, pp. 2073, 2007. <https://doi.org/10.1002/pssc.200674374>
85. A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, N. H.Voelcker, “Porous silicon biosensors on the advance”, *Trends Biotechnol. Rev.*, vol. 27, iss. 4, pp. 230-239, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.12.004>
86. M. B. Gongalsky, Yu. V. Kargina, L. A. Osminkina, A. M. Perepukhov, M. V. Gulyaev, A. N. Vasiliev, Yu. A. Pirogov, A. V. Maximychev, and V. Yu. Timoshenko, “Porous silicon nanoparticles as biocompatible contrast agents for magnetic resonance imaging” *Applied Physics Letters* vol. 107, pp. 233702, 2015. <https://doi.org/10.1063/1.4937731>
87. J.W. Aptekar, M.C. Cassidy, A.C. Johnson, R.A. Barton, M. Lee, A.C. Ogier, “Hyperpolarized Long-T 1 Silicon Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging”, *ACS Nano*, vol. 3, no. 12, pp. 4003– 4008, 2009.
88. F. Ronkel, J.W. Schultze, “Electrochemical aspect of porous silicon formation”, *J. Porous Mater.* vol.7, no 2 , pp. 11–16, 2000.
89. K.T. Kamtekar, A.P. Monkman, M.R. Bryce, “Recent advances in white organic light –emitting materials and devices (WOLEDs)”, *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 572–582, 2009.
90. G.G. Ali, A. Sulamian, H.M. Younus, A.M. Mohammed, “Study of porous silicon behavior via neutron irradiation: fabrication and characterization”, *Results Phys.*, vol.14, pp. 102466, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102466>
91. K. Hong, C. Lee, “The structure and optical properties of n-type and p-type porous silicon”, *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 42, pp. S671–S67, 2003.

92. Л.В. Левшин, А.М. Салецкий, “Оптические методы исследования молекулярных систем”, Молекулярная спектроскопия, 1994.
93. П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко «Оптика твёрдого тела и систем пониженной размерности», М.: Физический факультет МГУ, 190 с., 2009.
94. С.К. Sheng, D.T. Jern Ee, “Photoluminescence, morphological and electrical properties of porous silicon formulated with different HNO<sub>3</sub> concentrations”, *Results in Physics*, vol. 10, pp. 5–9, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.011>
95. М.А. Елистратова, Д.С. Полоскин, Д.Н. Горячев, И.Б. Захарова, О.М. Сресели, “Динамика изменения фотolumинесценции пористого кремния после гамма-облучения”, *Физика и техника полупроводников*, том 52, вып. 8, сс. 921-925, 2018. DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46220.8807
96. A.I. Chizhik, T. Schmidt, A.M. Chizhik, F. Huisken, A. Meixner, “Dynamical effects of defect photoluminescence from single SiO<sub>2</sub> and Si nanoparticles”, *Physics Procedia*, vol. 13, pp. 28–32, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.02.007>
97. Е. Н. Абрамова, А. М. Хорт, А. Г. Яковенко, М. В. Цыганкова, Ю. В. Сыров, Т. А. Сорокин, академик РАН В. И. Швец, “Природа пиков фотolumинесценции пористого кремния в интервале длин волн 460–700 нм”, *Доклады Академии наук*, том 481, № 5, с. 503–506, 2018. DOI: 10.31857/S086956520002132-8
98. K. Azaiez, R.B. Zaghouni, S. Khamlich, H. Meddeb, W. Dimassi, “Enhancement of porous silicon photoluminescence property by lithium chloride treatment”, *Applied Surface Science*, vol. 441, pp. 272–276, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.006>
99. J.H. Son, H.B. Kim, C.N. Whang, K.H. Chae, “The defect-related photoluminescence from Si ion-beam-mixed SiO<sub>2</sub>/Si/SiO<sub>2</sub> films”, *Applied Surface Science*, vol. 233, iss. 1-4, pp. 288–293, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.234>
100. T. Torchynska, J. Aguilar-Hernandez, A.I. Diaz Cano, G. Contreras-Puentea, F.G. Becerril Espinoza, Yu.V. Vorobiev, Y. Goldstein, A. Many, J. Jedrzejewski, B.M. Bulakh, L.V. Scherbina, “Defect related photoluminescence in Si wires”, *Physica B.*, vol. 308-310, pp. 1108–1112, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00900-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00900-0)
101. Q. Wang, S.Y. Fu, S.L. Qu, W.J. Liu, “Enhanced photoluminescence from Si<sup>+</sup> and C<sup>+</sup> ions co-implanted porous silicon formed by electrochemical anodization,” *Solid State Communications*, vol. 144, no. 7-8, pp. 277–281, 2007
102. М.Б. Гонгальский, Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, “Детектирование синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении нанокристаллов пористого кремния, методом фотolumинесценции”, *ФТП*, том 44, вып. 1, сс. 92-95, 2010.

103. U.M. Nayef, I.M. Khudhair, "Study of Porous Silicon Humidity Sensor Vapors by Photoluminescence Quenching for Organic Solvents", *Optik*, vol. 135, pp. 169-173, 2017.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.01.060>
104. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, "Электронный парамагнитный резонанс", М.: Физматиз, 1961.
105. Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н., "Электронный парамагнитный резонанс", *Соросовский образовательный журнал*, №9, сс. 91-99, 1997.
106. Титов В.В. "Внедрение быстрых ионов в монокристаллы", Препринт, Москва, 1978.
107. Ю.В. Балакшин, А.В. Кожемяко (Кононина), В.С. Черныш, А.А. Шемухин, "Влияние ориентационных эффектов на профиль распределения примеси при облучении монокристалла Si (110) ионами Хе<sup>+</sup>", Сборник трудов XIII Курчатовской молодёжной научной школы (НИЦ «Курчатовский институт»), с.213, 2015.
108. Ю.В. Балакшин, А.В. Кожемяко (Кононина), В.С. Черныш, А.А. Шемухин, "Влияние эффекта каналирования на профиль распределения внедренных частиц при облучении монокристалла Si (110) ионами Хе<sup>+</sup>", Сборник трудов XVI Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» (МГУ им. М.В. Ломоносов, НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына), сс. 98-102, 2015.
109. В.А. Грибков, Ф.И. Григорьев, Б.А. Калинин, В.Л. Якушин, "Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов". Из. Круглый год, Москва, 2001.
110. M. Nastasi, J.W. Mayer, Y. Wang, "Ion Beam Analysis: Fundamentals and Applications", CRC Press, London, 2015.
111. В.И. Смирнов, "Физико-химические основы технологии электронных средств: учебное пособие", Ульяновск: УЛГТУ, 2005.
112. P.L. Grande, P.F.P. Fichtner, M. Behar, F.C. Zawislak, "Range profiles of medium and heavy ions implanted into SiO<sub>2</sub>", *Nucl. Inst. Methods*, vol. 35, iss. 1, pp. 17-20, 1988.
113. Х. Риссел, И. Руге, Ионная имплантация, Наука, Москва, 1983.
114. П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, А. В. Павлов, Е. И. Зорин, "Структурные превращения при бомбардировке железа, никеля и молибдена ионами Ag<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> и C<sup>+</sup>" *ФТТ*, Том. 9, сс. 2679–2687 (1996).
115. D. K. Brice, "ION IMPLANTATION DEPTH DISTRIBUTIONS: ENERGY DEPOSITION INTO ATOMIC PROCESSES AND ION LOCATIONS", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 16, pp. 103-106, 1970. <https://doi.org/10.1063/1.1653112>

116. M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, “A proposed method of calculating displacement dose rates”, *Nucl. Eng. Des.*, vol. 33, iss. 1, pp. 50–54, 1975. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(75\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0029-5493(75)90035-7)
117. E693, Standard Practice for Characterizing Neutron Exposures in Ferritic Steels in Terms of Displacements per Atom (dpa), Annual Book of ASTM Standards, vol. 12.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
118. ASTM E521, Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charged-Particle Irradiation, Annual Book of ASTM Standards, vol. 12.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
119. R.E. Stoller, G.R. Odette, “Recommendations on damage exposure units for ferritic steel embrittlement correlations”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 186, pp. 203–205, 1992. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90335-I](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90335-I)
120. J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, “Range concepts and heavy ion ranges. (Notes on atomic collisions II)”, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, vol. 33, no. 14, pp. 1–42, 1963.
121. M.T. Robinson, “Basic physics of radiation damage production”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 216, pp. 1–28, 1994. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90003-5)
122. R.E. Stoller, “1.11 - Primary radiation damage formation”, *Comprehensive Nuclear Materials*, vol. 1, pp. 293–332, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00027-6>
123. Yu. V. Balakshin, A. V. Kozhemiako (Kononina), A. P. Evseev, D. K. Minnebaev, and Emad M. Elsehly, “The Influence of Xenon and Argon Ion Irradiation Parameters on Defect Formation in Silicon”, *Moscow University Physics Bulletin*, vol. 75, no. 3, pp. 218–224, 2020. DOI: 10.3103/S0027134920030030
124. Yu.V. Balakshin, A.A. Shemukhin, A.V. Nazarov, A.V. Kozhemiako, V.S. Chernysh, “In Situ Modification and Analysis of the Composition and Crystal Structure of a Silicon Target by Ion-Beam Methods”, *Technical Physics*, vol. 63, no. 12, pp. 1861-1867, 2018. DOI: 10.1134/S106378421812023X
125. T.M. Bhave, S.S. Hullavarad, S.V. Bhoraskar, S.G. Hegde, D. Kanjilal, “FTIR studies of swift silicon and oxygen ion irradiated porous silicon”, *Nucl. Instr. Meth. B.*, vol. 156, iss. 1-4, pp. 121-124, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00279-7)
126. J.C. Barbour, D. Dimos, T.R. Guilinger, M.J. Kelly, “Control of photoluminescence from porous silicon”, *Nanotechnology*, vol.3, no. 4, pp. 202-204, 1992.
127. I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, V.P. Popov, “Radiative recombination in silicon-on-insulator layers implanted with high dose of H<sup>+</sup> ions”, *Nucl. Instr. Meth.*, vol. 282, pp. 73–75, 2012.

128. A.F. Beloto, M. Ueda, E. Abramof, J.R. Senna, N.F. Leite, M. D. da Silva, H. Reuther, “Porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation”, *Nucl. Instr. Meth. B.*, vol. 175–177, pp. 224–228, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00617-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00617-0)
129. R. Prabakaran, R. Kesavamoorthy, S. Amirthapandian, A. Ramanand, “Raman scattering and photoluminescence studies on O<sup>+</sup> implanted porous silicon”, *Materials Letters*, vol. 58, iss. 29, pp. 3745 – 3750, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.024>
130. T. Dubroca, J. Hack, R.E. Hummel, A. Angerhofer, “Quasiferromagnetism in semiconductors”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 182504, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2198483>
131. H.-T. Lue, B.-Y. Huang, and J.-T. Lue, “Photoluminescence and electron paramagnetic resonance studies of defect centers in porous silicon”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 65, pp. 51–56, 2000. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00213-3
132. M. A. Tölli, M. P. A. Ferreira, S. M. Kinnunen, Jaana Rysa, E.M. Makila, Z. Szabo, R.E. Serpi, P.J. Ohukainen, M.J. Valimakia, A.M.R. Correia, J.J. Salonen, J.T. Hirvonen, H.J. Ruskoaho, H.A. Santos, “In vivo biocompatibility of porous silicon biomaterials for drug delivery to the heart”, *Biomaterials*, vol. 35, pp. 8394–8405. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.05.078>
133. M. B. Gongalsky, A. P. Sviridov, Y. I. Bezsudnova, and L. A. Osminkina, “Biodegradation model of porous silicon nanoparticles”, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 190, pp. 110946, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110946>
134. Е.С. Демидов, И.С. Рассолова, О.Н. Горшков, В.К. Васильев, М.О. Марычев, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум, С.А. Филиппов, “ Фотолюминесценция и ЭПР пористого кремния, сформированного на n<sup>+</sup>- и p<sup>+</sup>-монокристаллах, легированных ионной имплантацией бора или фосфора”, *ФТТ*, том 50, выпуск 8, сс. 1505-1509, 2008.
135. Lih-Jyh Fuh, Ya-Jing Huang, Wen-Cheng Chen, Dan-Jae Lin, “Preparation of microporous bioceramic containing silicon-substituted hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate”, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 75, pp. 798-806, 2017.
136. Martha Ramesh, H.S. Nagaraja, “Effect of current density on morphological, structural and optical properties of porous silicon”, *Materials Today Chemistry*, vol. 3, pp. 10-14, 2017.
137. Peibo Gao, Huang Tang, An Xing, Zhihao Bao, “Porous silicon from the magnesiothermic reaction as a high-performance anode material for lithium ion battery applications”, *Electrochimica Acta*, vol. 228, pp. 545-552, 2017.
138. Uday Muhsin Nayef, “Improve the efficiency of UV-detector by modifying the Si and porous silicon substrate with ZnS thin films”, *Optik*, vol. 130, pp. 441-447, 2017
139. M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, H. D. Benjamin, “Microstructure and formation mechanism of porous silicon”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, pp. 86-91, 1985.

140. А.А. Шемухин, П.Н. Черных, В.С. Черныш, Ю.В. Балакшин, А.В. Назаров, “Ионно-пучковые методики ускорительного комплекса HVEE-500 НИИЯФ МГУ”, *ПФ*, номер. 5, с. 59-62, 2013.
141. P. Horodek, K. Siemek, A.G. Kobets, M. Kulik, I.N. Meshkov, “Positron beam and RBS studies of thermally grown oxide films on stainless steel grade 304”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 96-103, 2015.
142. А.В. Кожемяко (Кононина), Ю.В. Балакшин, А.А. Шемухин, В.С. Черныш, “Изучение профиля распределения железа, имплантированного в кремний”, *ФТП*, том 51, №6, pp. 778-782, 2017.
143. National Nuclear Data Center, Brookhaven, USA  
<http://www.nndc.bnl.gov/chart/decaysearchdirect.jsp?nuc=239PU&unc=nds>
144. В.И. Петров, А.Е. Лукьянов, “Сканирующая микроскопия”, Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Физ. фак., 2001.
145. К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма, “Введение в физику поверхности”, изд. Наука, 2005.
146. Кольрауш К. «Спектры комбинационного рассеяния», М ЦЛ, 1952.
147. К.В. Карабешкин, П.А. Карасёв, А.И. Титов, “НАКОПЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ НАРУШЕНИЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КРЕМНИЯ ИОНАМИ PFN+ РАЗЛИЧНЫХ ЭНЕРГИЙ”, *ФТП*, том 47, №2, pp. 206-210, 2013.
148. R. Herino, G. Vomchil, K. Barla, C. Bertrand, J.L. Ginoux, “Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 8, pp. 1994-2000, 1987. <https://doi.org/10.1149/1.2100805>
149. J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, “SRIM— The Stopping and Range of Ions in Matter”, *Nucl. Instr. Meth. B*, vol. 268, no. 11-12, pp. 1818-1823, 2010. doi:10.1016/j.nimb.2010.02.091
150. J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, “The Stopping and Range of Ions in Matter”, Pergamon, N.Y., 1985.
151. M. T. Robinson, O. S. Oen, “THE CHANNELING OF ENERGETIC ATOMS IN CRYSTAL LATTICES”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 2, pp. 30-32, 1963. <https://doi.org/10.1063/1.1753757>
152. R. S. Averback, T. Diaz de la Rubia, “Displacement Damage in Irradiated Metals and Semiconductors”, *Solid State Physics*, vol. 51, pp. 281-402, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60193-9](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60193-9)
153. P. Partyka, Y. Zhong, K. Nordlund, R. S. Averback, I. K. Robinson, and P. Ehrhart., “Grazing incidence diffuse x-ray scattering investigation of the properties of irradiation-induced point defects in silicon” *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 235207, 2002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235207>

154. J. P. Biersack, L. G. Haggmark., “A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets”, *Nucl. Instr. Meth.*, vol. 174, pp. 257-269, 1980. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(80\)90440-1](https://doi.org/10.1016/0029-554X(80)90440-1)
155. Caregnato P, David Gara PM, Prieto ED, Gonzalez MC, “Luminescence properties and ROS generation of magnetic porous silicon nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 592, no. 5, pp. 124577, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124577>
156. E. Kotai, F. Paszti, E. Szilagyi, “Investigation of beam effect on porous silicon”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 161-163, pp. 260-263, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00853-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00853-8)
157. W. Lang, F. Kozlowski, P. Steiner, B. Knoll, A. Wiedenhofer, D. Kollwe, T. Bachmann, “Technology and RBS analysis of porous silicon light-emitting diodes”, *Thin Solid Films*, vol. 297, pp. 268–271, 1997. DOI: 10.1016/s0040-6090(96)09538-7
158. L. T. Canham, “Porous silicon for medical use: from conception to clinical use”, *Porous Silicon for Biomedical Applications*, pp. 3–20, 2014. <https://doi.org/10.1533/9780857097156.1.3>
159. T. Jay, L.T. Canham, K. Heald, C.L., Reeves, R. Downing, “Autoclaving of Porous Silicon within a Hospital Environment: Potential Benefits and Problems”, *Physica Status Solidi*, vol. 182, no. 1, pp. 555–560, 2000. doi:10.1002/1521-396x(200011)182:1<555::aid-pssa555>3.0.co;2-g
160. W.J. Salcedo, E.E. Peres, F.J.R. Fernandez, J.C. Rubim, “Enhancement of the Raman phonon spectra of porous silicon films by H<sup>+</sup> ion implantation”, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 36, iss. 1, pp.135–140, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.05.005>
161. Martha Ramesh, H.S. Nagaraja, “The effect of etching time on structural properties of Porous silicon at the room temperature”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, iss. 6 pp. 2085–2100, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.112>
162. Yu. M. Spivak, S. V. Mjakin, V. A. Moshnikov, M. F. Panov, A. O. Belorus, A. A. Bobkov, “Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions”, *Advances in Nanoporous Materials*, Volume 2016, Article ID 2629582, 8 p., 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/2629582>
163. T. Chunyu, X. Yueyuan, Y. Hong, S. Xiufang., L. Jiarui, Z. Zongshuang, Z. Peiran, *Nucl. Instr. Meth. B*, vol. 42, iss. 1, pp. 1-6, 1989. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(89\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(89)90002-5)
164. R. Prabakaran, R. Kesavamoorthy, S. Amirthapandian, Francis P. Xavier, “Raman scattering and photoluminescence studies on O<sup>+</sup> implanted silicon”, *Physica B: Condens. Matter*, vol. 337, pp. 36-41, 2003. DOI: 10.1016/s0921-4526(03)00320-x

165. A. Aminzadeh, H. Sarikhani-fard, “Raman spectroscopic study of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst” *Spectrochimica Acta, Part A*, vol. 55, iss. 7-8, pp. 1421-1425, 1999. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00312-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00312-6)
166. Д.И. Тетельбаум, А.А. Ежеский, А.Н. Михайлов, “ Экстремальная дозовая зависимость концентрации парамагнитных центров, обусловленных оборванными связями в Si, при ионном облучении, как свидетельство наноструктурирования”, *ФТП*, том 37, вып. 11, сс. 1380-1382, 2003.
167. T.A. Harriman, D.A. Lucca, J.-K. Lee, M.J. Klopstein, K. Herrmann, M. Nastasi, “Ion implantation effects in single crystal Si investigated by Raman spectroscopy”, *Nucl. Instr. Meth. B*, vol. 267, iss. 8-9, pp. 1232-1234, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.021>
168. S.P. Low, N.H. Voelcker, In: Handbook of Porous Silicon, ed by L.T. Canham, Springer Int. Publ. Switzerland, p. 381, 2014.
169. В.А. Юзова, А.А. Левицкий, П.А. Харлашин, “Развитие технологии получения и исследования пористого кремния”, *Журнал СВЧ. Сер.: Техника и технологии*, том 4, вып. 1, сс. 92-112, 2011.
170. Z.C. Feng, R. Tsu, “Porous Silicon”, Singapore, World Scientific Press, 2014.
171. Z. Sui, P.P. Leong, I.P. Herman, G.S. Higashi, H. Temkin, “Raman analysis of light-emitting porous silicon” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, pp. 2086–2088, 1992. <https://doi.org/10.1063/1.107097>
172. N.E. Maslova, A.A. Antonovsky, D.M. Zhigunov, V.Y. Timoshenko, V.N. Glebov, V.N. Seminogov, “Raman studies of silicon nanocrystals embedded in silicon suboxide layers”, *Semiconductors*, vol. 44, pp. 1040–1043, 2010. <https://doi.org/10.1134/S1063782610080154>
173. R.K. Biswas, P. Khan, S. Mukherjee, A.K. Mukhopadhyay, J. Ghosh, K. Muraleedharan, “Study of short range structure of amorphous Silica from PDF using Ag radiation in laboratory XRD system, Raman and NEXAFS” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 488, pp. 1–9, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.037>
174. O. Lehtinen, T. Nikitin, A.V. Krashennnikov, L. Sun, F. Banhart, L. Khriachtchev, J. Keinonen, “Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes”, *New J. Phys.*, vol. 13, pp. 073004, 2011. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/7/073004>
175. A. Garahan, L. Pilon, J. Yin, I. Saxena, “Effective optical properties of absorbing nanoporous and nanocomposite thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, pp. 014320, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2402327>
176. M.I. Strashnikova, V.L. Vozny, V.Y. Reznichenko, V.Y. Gaivoronski, “Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes”, *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 93, pp. 363–371, 2001. <https://doi.org/10.1134/1.1402736>

177. M. Kadlečíková, J. Breza, L. Vančo, M. Mikolášek, M. Hubeňák, J. Racko, J. Greguš, “Raman spectroscopy of porous silicon substrates”, *Optik (Stuttg)*. vol. 174, pp. 347–353, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.084>
178. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, “The One Phonon Raman Spectrum in Microcrystalline Silicon”, *Solid State Commun.*, vol. 39, no. 5, pp. 625–629, 1981. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9)
179. 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.*, vol. 58, no. 10, pp. 739–741, 1986. doi:10.1016/0038-1098(86)90513-2
180. D. Xu, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, B.R. Zhang, G.G. Qin, “Optical properties and luminescence mechanism of oxidized free-standing porous silicon films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 4, pp. 2066–2072, 1999. <https://doi.org/10.1063/1.371010>
181. S. Arif, M. S. Rafique, F. Saleemi, F. Naab, O. Toader, R. Sagheer, S. Bashir, R. Zia, K. Siraj, S. Iqbal, “Surface topographical and structural analysis of Ag<sup>+</sup>-implanted polymethylmethacrylate”, *NIMB*, vol. 381, pp. 114–121, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2016.05.028>
182. Yu.A. Belkova, N.V. Novikov, Ya.A. Teplova, “Charge distributions and energy losses of ions in solids”, *NIMB*, vol. 343, pp. 110–115, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2014.11.016>
183. G.A. Baratta, G. Strazzulla, G. Compagnini, P. Longo, “Raman and photoluminescence study of ion beam irradiated porous silicon: a case for the astrophysical extended red emission?” *Applied Surface Science*, vol. 226, pp. 57–61, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.11.031>
184. M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, “Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. Physical Review Letters”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 197–200, 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.197>
185. X.L. Wu, S.J. Xiong, D.L. Fan, Y. Gu, X.M. Bao, G.G. Siu, M.J. Stokes, “Stabilized electronic state and its luminescence at the surface of oxygen-passivated porous silicon”, *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. R7759, 2000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R7759>
186. H.S. Mavi, B.G. Rasheed, R.K. Soni, S.C. Abbi, K.P. Jain, “Photoluminescence and Raman study of porous silicon synthesized by visible and infrared laser etching”, *Thin Solid Films*, vol. 397, pp. 125–132, 2001. DOI: 10.1016/s0040-6090(01)01410-9
187. V.A. Skryshevsky, “Photoluminescence of inhomogeneous porous silicon at gas adsorption”, *Applied Surface Science*, vol. 157, pp. 145–150, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00560-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00560-7)
188. V.M. Kashkarov, A.S. Lenshin, P.V. Seredin, D.A. Minakov, B.L. Agapov, V.N. Tsipenyuk, “The effect of surface treatment in polyacrylic acid solution on the photoluminescent properties of

- porous silicon”, *Modern Electronic Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 127-130, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.moem.2017.02.001>
189. L.G. Jacobssohn, B.L. Bennett, D.W. Cooke, R.E. Muenchausen, M. Nastasi, “Ion irradiation of porous silicon: The role of surface states”, *Nucl. Instr. Meth. B.*, vol. 242, pp. 164–166, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.08.014>
190. Р.С. Смердов, В.В. Лобода, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников, “Заграждающий фильтр видимого и ближнего ультрафиолетового диапазона для флуоресцентного микроскопа на основе явления плазмонного резонанса”, *Научно-технические ведомости СПбГПУ Информатика. Телекоммуникации. Управление*, том 247, №3. 2016. DOI: 10.5862/JCSTCS.247.2
191. E.J. Teo, M.B.H. Breese, A.A. Bettiol, F.J.T. Champeaux, T.L.S.L. Wijesinghe, D.J. Blackwood, “Patterning light emitting porous silicon using helium beam irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 260, pp. 378–383, 2006.  
<https://doi.org/10.1117/12.662502>
192. Zhao, Y., Liu, D., Chen, J., L. Zhu, A. Belianinov, O.S. Ovchinnikova, R.R. Unocic, M.J. Burch, S.Kim, H.Hao, D.S. Pickard, B. Li, J.T.L. Thong, “Engineering the thermal conductivity along an individual silicon nanowire by selective helium ion irradiation”, *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 1–8, 2017. <https://doi.org/10.1038/ncomms15919>
193. Li, D., Wu, Y., Kim, P., Li Shi, P. Yang, A. Majumdar, “Thermal conductivity of individual silicon nanowires”, *Appl. Phys. Lett*, vol. 83, pp. 2934–2936, 2003.  
<https://doi.org/10.1063/1.1616981>