	ОПТИЧНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО КРЕМНІЮ, ОПРОМІНЕНОГО ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЧАСТИНКАМИ (ПРОТОНИ, α-ЧАСТИНКИ, ВАЖКІ ІОНИ)
	М.Л. ДМИТРУК, ¹ О.С. КОНДРАТЕНКО, ¹ М.Б. ПІНКОВСЬКА, ² В.І. ХІВРИЧ, ² Л.О. ВЛАСУКОВА, ³ П.В. КУЧИНСЬКИЙ ³
	¹ Інститут фізики напівпровідників НАН України (Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: kondratenko0isp.kiev.ua)
	² Інститут ядерних досліджень НАН України (Просп. Науки, 47, Київ 03680)
УДК 535.016; 538.95 ©2010	³ Білоруський державний університет (Вул. Курчатова, 7, Мінськ 220064)

Для потреб газової сенсорики зроблено спробу модифікувати поверхню кремнію прискореними зарядженими частинками, які утворюють треки. Досліджено вплив опромінення 6,8 МеВ протонами, 27,2 МеВ а-частинками та важкими іонами $({}^{40}\mathrm{Ar},\,{}^{131}\mathrm{Xe},\,{}^{209}\mathrm{Bi})$ на оптичні та адсорбційні властивост
і $n\text{-}\mathrm{Si}$ та SiO₂/Si структур з нанопорами. Морфологію поверхні дослілжено методами скануючої електронної мікроскопії та мікроскопії атомних сил. Оптичні константи (n, k) зразків до та після опромінення визначено методом багатокутової монохроматичної еліпсометрії. Встановлено, що зміна оптичних констант зразків n-Si при опроміненні p^+ та α -частинками супроводжується збільшенням шорсткості поверхні та зумовлена деструкцією приповерхневого шару матеріалу. Опромінені структури виявили більшу чутливість щодо адсорбції молекул аміаку та ацетону. Показано, що оптичні константи SiO₂/Si структур залежать від величини пористості матеріалу. Розраховано фактор заповнення матеріалу в шарі SiO₂ в опромінених $^{131}\mathrm{Xe}$ та $^{209}{\rm Bi}$ структурах. Встановлено, що найбільш розвинена поверхня пор утворилась після опромінення іонами ²⁰⁹Ві. Відповідно найбільші зміни оптичних констант спостерігаються у зразках, опромінених вісмутом.

1. Вступ

У напівпровідниковій оптоелектроніці мікро- та нанопоруваті матеріали знаходять застосування у газочутливих оптичних сенсорах внаслідок великого відношення поверхня/об'єм у них. Зокрема, проблема створення сенсора на основі кремнієвих технологій зумовила активне вивчення пористого кремнію (пор-Si). Завдяки розвиненій системі пор у структурах пор-Si/Si спостерігали зміну оптичних [1, 2], електричних [3] та люмінесцентних властивостей [4] при адсорбції молекул поверхнею, що може бути ви-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №7

користано при створенні сенсора. Проте шари пор-Si, отримані електрохімічним травленням, характеризуються низькою відтворюваністю властивостей, а нано- та мікропори в такому пористому матеріалі мають широкий розкид геометричних параметрів. Варіації форми та розмірів пор приводять до зміни оптичних, електричних та механічних характеристик матеріалу. Тому при розробці сенсора на основі пор-Si виникає проблема отримання пристроїв з наперед заданими характеристиками. Крім того, пори, створені способом електрохімічного травлення, часто виявляються заповненими продуктами хімічних реакцій.

У зв'язку з цим актуальною задачею є створення сенсора на основі кремнію, використовуючи нові методи контрольованого створення нанопор. Існує низка методів отримання наноструктурованого Si: електрохімічне травлення постійним струмом, імпульсне анодування, фотохімічне травлення та ін. Метод іонного бомбардування має значну перевагу перед іншими методами, оскільки він дозволяє не тільки отримати нанопори фіксованих розмірів і певної геометрії на поверхні кремнію, але й контролювати їх розподіл та концентрацію [5, 6]. У процесі опромінення прискореними високоенергетичними частинками (протони, α -частинки, важкі іони) [7] в області траєкторії іонів проходять локальні структурні зміни та утворюються треки. Це приводить до модифікації поверхні Si та/або SiO₂. Подальше травлення в буферному розчині HF дозволяє створити приповерхневий поруватий шар з нанопорами розміром від долей до сотень мікрометрів. Таким чином, можна створити композитний матеріал із фізичними властивостями, які



Рис. 1. ACM зображення поверхні кремнію: до опромінення (a), опроміненого протонами дозою 10^{16} см⁻² (δ) та α -частинками дозою 10^{17} см⁻² (a)

визначаються кремнієм, повітрям, а також середовищем, що заповнює пори.

Дану роботу спрямовано на вивчення оптичних та сенсорних властивостей пластин кремнію, опромінених протонами та іонами гелію, а також структур SiO_2/Si з нанопоруватим шаром SiO_2 , який утворювався при опроміненні високоенергетичними іонами.

2. Отримання зразків та методи їх дослідження

Об'єктами досліджень у даній роботі є два типи зразків: пластини монокристалічного Si (100) типу КЕФ-1 з окисним шаром товщиною близько 15 нм та SiO₂/Si структури із системою нанорозмірних пор у товстому шарі діоксиду кремнію ($d \approx 500$ нм). Перший тип зразків опромінювали прискореними протонами з енергією 6,8 МеВ або α -частинками з енергією 27,2 МеВ. Опромінення проводили на циклотроні У-120 в ІЯД НАНУ. Довжина пробігу даних частинок у кристалі Si приблизно однакова і становить близько 360 мкм.

Для створення системи нанорозмірних пор у діоксиді кремнію (структури SiO₂/Si) спочатку вирощували шар SiO₂ товщиною 500 нм методом термічного оксидування кремнієвих підкладок. Для формування прихованих іонних треків структури SiO₂/Si опромінювали швидкими іонами ⁴⁰Ar з енергією 290 МеВ дозою $2 \cdot 10^{10}$ см⁻², ¹³¹Xe з енергією 372 МеВ дозою $5 \cdot 10^{10}$ см⁻², ²⁰⁹Bi з енергією 710 МеВ дозою $5 \cdot 10^{10}$ см⁻². Опромінені зразки піддавали хімічній обробці в 2%-ному розчині фтористоводневої кислоти (30 г NH₄F + 10 мл HF + 45 мл H₂O), що приводило до витравлювання нанорозмірних отворів в областях прихованих треків. Час хімічної обробки становив 6 хвилин.

Оптичні та сенсорні властивості модифікованих опроміненням зразків досліджували методом еліпсо-

метрії з використанням нуль-еліпсометра ЛЕФ-3М ($\lambda = 632,8$ нм). Багатокутові монохроматичні вимірювання поляризаційних кутів Ψ , Δ проводили за двозонною методикою поблизу головного кута падіння структури [8]. Точність вимірювання поляризаційних кутів становила 0,09° для Δ та 0,03° для Ψ .

Під час проведення еліпсометричних вимірювань зразок розміщували у спеціально сконструйованій камері, в якій можна було змінювати склад газового середовища. Для вивчення сенсорних властивостей як адсорбційні рідини використовували етиловий спирт, ацетон, аміак.

Оптичні константи: комплексний показник заломлення N = n - ik, тобто показник заломлення n і коефіцієнт поглинання k, до та після опромінення високоенергетичними частинками визначали шляхом розв'язування оберненої еліпсометричної задачі методом мінімізації квадратичної цільової функції спеціального вигляду [18].

Морфологію покриття вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) S-806 ("Hitachi") та атомно-силового мікроскопа (АСМ) типу DimensionalTM 300. АСМ вимірювання проводили у повітрі при кімнатній температурі із застосуванням вістря з нітриду кремнію на пружному консольному елементі з коефіцієнтом жорсткості 0,01–0,6 Н/м у режимі періодичного контакту (tapping mode). Радіус заокруглення вістря кантилевера приблизно дорівновав 10 нм. Такі дослідження дозволяють дослідити мікрорельєф поверхні та оцінити ступінь поруватості приповерхневого шару SiO₂/Si структур.

3. Результати досліджень та їх обговорення

3.1. Опромінення протонами та α-частинками

На рис. 1 наведено 3D ACM зображення зразків кремнію, опроміненого протонами дозою $10^{16}~{\rm cm}^{-2}$

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №7

та α -частинками дозою 10^{17} см⁻². Шорсткість поверхні (rms) зразків кремнію до опромінення становила близько 0,5 нм. Після опромінення протонами дана величина зросла до 5 нм, а після опромінення α -частинками – до 20 нм. Як видно, поверхня кремнію, опромінена протонами, стала шорсткішою порівняно з поверхнею вихідного матеріалу, але ще більше зросла шорсткість поверхні після опромінення α частинками. Це свідчить про значну деструкцію приповерхневого шару Si.

При взаємодії жорсткого випромінювання з твердим тілом відбуваються два процеси: зміщення атомів із вузлів ґратки та іонізація атомів. Утворені в результаті зміщень атомів первинні дефекти (кількість яких пропорційна інтегральному потоку частинок) далі трансформуються у складніші радіаційні дефекти. При великих енергіях частинок у кристалі можуть розвиватись каскади. Процес утворення, нагромадження і перебудови радіаційних дефектів залежить від виду радіації, енергії частинок, температури та стану кристала [10, 11]. Крім того, іонізація атомів поблизу поверхні також може приводити до виникнення напівзворотних змін параметрів кристалів, зумовлених нагромадженням і міграцією зарядів у діелектрику.

Дія високоенергетичних протонів на тверді тіла істотно відрізняється від інпих видів радіації. Якщо для електронів та гамма-квантів переважним типом дефектів є точкові дефекти, а для нейтронів складні дефекти типу областей розупорядкування (OP), то під час гальмування протонів при пружних і непружних співударах з атомами речовини завдяки широкому діапазону енергій віддачі утворюються різноманітні типи дефектів. Характерною особливістю високоенергетичного протонного опромінення є те, що крім малих і відносно великих областей пошкодження (складних дефектів OP) у твердому тілі утворюються великі розмиті області з малою густиною дефектів у них [12].

У випадку опромінення альфа-частинками (іони гелію) ситуація дещо інша. За відносно однакової довжини пробігу у кремнії (360 мкм) обох видів радіації таких енергій енерговиділення в одиниці об'єму для високоенергетичних іонів гелію значно більше, оскільки їхні маса і енергія більші.

Існує відмінність у результаті опромінення протонами та іонами гелію, яка зумовлена тим, що в першому випадку досліджуваний поверхневий шар збагачується вакансійними комплексами, а у другому – насичується переважно міжвузловинними атомами. Це в певній мірі підтверджено дослідженнями поверхні зразків методом АСМ. Значне поглинання енергії у цьому випадку приводить до сильного збурення поверхні (рис. 1) подібно до дії лазерного променя [13].

Оптичні параметри кремнію, опроміненого протонами дозою 10^{16} см⁻² та α -частинками дозою 10^{14} , 10^{16} , 10^{17} см⁻², визначали методом багатокутової еліпсометрії. Під час розрахунків використовували відомі оптичні константи монокристалічного Si: N =3,882 - i0,019 [14] на довжині хвилі світла $\lambda = 632,8$ нм. Одержані значення n, k кремнію до опромінення з урахуванням похибок узгоджували з результатами, отриманими в роботі [14]. Для структури, опроміненої протонами дозою 10^{16} см⁻², отримано N = 3,842 - i0,019. Зменшення показника заломлення може свідчити про "розпушування" приповерхневого шару кремнію та його деструкцію. Вважаємо, що це зумовлено переважним скупченням вакансійних дефектів.

Після опромінення α -частинками дозою 10^{14} , 10^{16} см⁻² оптичні параметри досліджуваних зразків не змінилися (у порівнянні з класичними даними [14]) за винятком зразка, опроміненого дозою 10^{17} см⁻². Це узгоджується з даними роботи [15], в якій встановлено, що мінімальна доза, необхідна для утворення пор у кремнії після опромінення α -частинками, становить $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² та 10^{16} см⁻² для енергій імплантації від 20 до 300 кеВ.

Отримані оптичні константи Si, опроміненого дозою 10^{17} см⁻² рівні N = 4,102 - i0,020, є близькими до оптичних констант аморфного (n = 4,560) або полікристалічного (n = 3,987) кремнію [16, 17]. Суттєве збільшення показника заломлення у цьому випадку, очевидно, зумовлене високою концентрацією дефектів у приповерхневому шарі кремнію, ймовірно, міжвузловинного типу.

Оскільки ефект проявляється тільки для великих доз α -частинок, це свідчить про наявність значної кількості порушень структури матриці.

Оптичні параметри утвореної опроміненням шорсткої дефектної поверхні Si виявились чутливими до адсорбції молекул. На рис. 2 наведено кутові залежності $\Psi(\phi)$ (в околі кута Брюстера) зразків кремнію, які перебували в парах етилового спирту, ацетону, аміаку протягом трьох годин, тобто після виходу ефекту на насичення. Після витримки зразків на повітрі кутові залежності досліджуваних зразків відновлювались до вихідних значень (десорбція).

Оптичні константи для n-Si до та після опромінення протонами дозою 10^{16} см⁻² розраховували за моделлю "окисна плівка SiO₂ на кремнії". Отримані оптичні константи для Si: N = 3,842 - i0,020 узго-



Рис. 2. Залежність Ψ(φ) *n*-Si до опромінення (*a*) та після опромінення протонами дозою 10¹⁶ см⁻² (б), виміряні в повітрі і після адсорбції насиченої пари рідин при кімнатній температурі. Символи – експеримент, лінії – теоретичні, підігнані до експериментальних шляхом мінімізації цільової функції

Т а б л и ц я 1. Параметри чутливості по куту Ψ для *n*-Si до та після опромінення протонами дозою 10^{16} см⁻² до адсорбції пари різних речовин

		<i>n</i> -Si	n -Si, 10^{16} cm ⁻²		
	$\Delta \Psi$, град.	$S_{\Psi},$ град./г \cdot см $^{-3}$	$\Delta \Psi$, град.	S_{Ψ} , град./г· см $^{-3}$	
спирт	21,40	$20,0.10^{4}$	9,86	$9,21 \cdot 10^4$	
аміак	$6,\!45$	$2,30 \cdot 10^4$	12,60	$4,50 \cdot 10^4$	
ацетон	9,45	$1,72 \cdot 10^4$	16,70	$3,00.10^4$	

джувались з даними роботи [14] для довжини хвилі світла $\lambda=632,8$ нм.

Чутливість еліпсометричних параметрів досліджуваних структур до адсорбції пари різних речовин можна чисельно оцінити шляхом розрахунку параметра

$$S_{\Psi} = \frac{\Delta \Psi}{\rho_{\text{sat}}} = \frac{\Psi_{\text{sat}}^{\min} - \Psi_0^{\min}}{\rho_{\text{sat}}},\tag{1}$$

де $\rho_{\rm sat}$ – густина насиченої пари, а $\Psi_{\rm sat}^{\rm min}$ та $\Psi_0^{\rm min}$ – глибина мінімумів кутових залежностей $\Psi(\phi)$ при вимірюваннях за наявності та відсутності насичених парів відповідно.

Розраховані параметри чутливості за кутом Ψ для зразків *n*-Si до та після опромінення протонами дозою 10^{16} см⁻² наведено в табл. 1.

Проведені дослідження зразків у газових середовищах виявили різний вплив опромінення на величину чутливості S_{Ψ} еліпсометричних параметрів до наявності молекул етилового спирту, аміаку та аце-

тону в повітрі. Так, після опромінення структур протонами спостерігали зростання чутливості до аміаку та ацетону та її зменшення щодо молекул етилового спирту. Це може бути зумовлено кількома причинами: збільшення шорсткості поверхні, виникнення обірваних зв'язків при "розпушуванні" поверхні під час бомбардування протонами та фізико-хімічні особливості їхньої взаємодії з молекулами насичених парів.

3.2. Опромінення швидкими іонами

Як відомо, ефективними оптичними сенсорами можуть також бути структури на основі поруватих SiO_2/Si структур, в яких розвинена поверхня створюється нанорозмірними порами з діаметром, більшим за характерний розмір молекул.

На рис. 3 наведено знімки поверхні і поперечного перерізу зразків SiO_2/Si , опромінених швидкими іо-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №7



Рис. 3. Зразки SiO₂/Si, опромінені швидкими іонами Ar (*a*, *a*'), Xe (*б*, *б*'), Bi (*c*, *c*') і оброблені в 2%-ному розчині HF кислоти. Зверху – поверхня, знизу – поперечний переріз

нами ⁴⁰Ar, ¹³¹Xe, ²⁰⁹Ві і оброблених в 2%-ному розчині НF кислоти.

Як видно з рис. 3, опромінення іонами ⁴⁰Ar у структурах SiO₂/Si приводить до незначного витравлювання треків в шарі SiO₂. Автори [18] показали, що при опроміненні SiO₂ іонами ⁴⁰Ar з енергією 290 MeB температура матриці в областях вздовж траєкторій іонів недостатня для утворення розплавленої фази і, відповідно, для формування прихованих треків. Навіть після обробки зразків у буферному протравлювачі на основі HF протягом 10 хвилин витравлювання іонних треків не спостерігалось. Це зумовлено тим, що на формування іонних треків у структурах SiO₂/Si сильно впливає маса іонів. Найбільш ефективним при формуванні нанопор виявилось опромінення зразків швидкими важкими іонами ²⁰⁹Ві.

З аналізу електронограм зразків із пористою структурою видно, що структури мають неоднорідний ступінь заповнення порами в об'ємі (див. рис. 3). Розрахунок ефективного заповнення пористого матеріалу у поверхневій фазі показав, що фактор заповнення f шару SiO₂ в опромінених ¹³¹Хе структурах становить 0,6 ±0,2, а для ²⁰⁹Ві структур $f = 0,52 \pm 0,2$. Додатково було розраховано статистичний розподіл f шару SiO₂ за поверхнею зразків (рис. 4). При цьому було виявлено, що розподіли є неоднорідними, що свідчить про наявність кількох типів поруватості, що відрізняються густиною пор. Так, для зразка, опроміненого ¹³¹Хе (рис. 4,*a*), видно два максимуми, а для



Рис. 4. Статистичний розподіл фактора заповнення для структур SiO₂/Si, опромінених іонами ¹³¹Xe (a) та ²⁰⁹Bi (б)



Рис. 5. Кутові залежності Ψ(φ) (a), Δ(φ) (б) для структури SiO₂/Si, опроміненої швидкими іонами ⁴⁰Ar, ¹³¹Xe, ²⁰⁹Bi і оброблених в 2%-ному розчині НF кислоти. Символи – експеримент, лінії – теоретичні, підігнані до експериментальних шляхом мінімізації цільової функції

зразка, опроміненого ²⁰⁹Ві – три (рис. 4, *б*). Це означає, що найбільш розвинена поверхня пор утворилась після опромінення ²⁰⁹Ві.

Як і в попередніх експериментах методом еліпсометрії розраховували оптичні параметри (n, k) та товщину d шару SiO₂ структури SiO₂/Si. Як відомо, на точність результатів еліпсометричних досліджень (рис. 5) впливає насамперед адекватність вибраної моделі до об'єкта, що досліджується. При виборі

моделі використовували допоміжні дослідження поверхні структур за допомогою СЕМ (рис. 3).

Для розрахунку оптичних параметрів структур, опромінених іонами ⁴⁰Ar, використано одношарову модель: пористий шар SiO₂ на напівнескінченій підкладці Si. Для структур, опромінених іонами ¹³¹Хе та ²⁰⁹Bi, а потім оброблених у протравлювачі, спостерігалось нерівномірне витравлювання нанопор у шарі SiO₂. Верхній шар SiO₂ ((1) – див. табл. 2)) хара-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №7

ктеризується більшою пористістю, ніж нижній підшар діоксиду кремнію (2). Тому модель у таких випадках вибирали двошарову: пористий $SiO_2/SiO_2/Si$ (табл. 2).

Використовуючи експериментальні залежності поляризаційних кутів $\Psi(\phi)$ і $\Delta(\phi)$, в межах вибраної для кожної структури SiO₂/Si моделі, розраховували оптичні параметри, а також товщину оксидного шару (табл. 2). Встановлено, що оптичні параметри приповерхневого оксидного шару були менші за параметри необробленого SiO₂, що зумовлено поруватістю цього композитного матеріалу.

Методом еліпсометрії досліджено також вплив адсорбції з газоподібних середовищ на оптичні параметри пористих структур. На рис. 6 наведено кутові залежності еліпсометричного кута $\Psi(\phi)$ опромінених структур SiO₂/Si, які вимірювали у повітрі та після адсорбції молекул етилового спирту, ацетону та аміаку за кімнатної температури. Результати розрахунків параметра чутливості S_{Ψ} наведено в табл. 3. 3 них випливає, що найбільша зміна оптичних параметрів при адсорбції спостерігається у структурах з окислом SiO₂, які опромінені іонами ²⁰⁹Ві. Це пояснюється формуванням більш розвиненої поверхні порівняно зі зразками, які опромінювались іонами ⁴⁰Ar та ¹³¹Xe. Отримані величини чутливості узгоджуються з даними по пористості, отриманими з електронної мікроскопії (рис. 3, 4).

4. Висновки

Встановлено, що опромінення кремнію високоенергетичними частинками приводить до наноструктурування та зміни його оптичних констант і збільшення шорсткості поверхні. Показано, що після протонного опромінення потоком 10^{16} см⁻² спостерігається зменшення показника заломлення кремнію, що пояснюється деструкцією приповерхневого шару Si, зумовленого, найімовірніше, скупченням вакансійних дефектів. Опромінення ж α -частинками поверхні Si навпаки приводить до збільшення n, що свідчить про ущільнення приповерхневого шару. Виявлено най-

Таблиця 2. Оптичні параметри зразків, визначені методом багатокутової еліпсометрії

	$n_{\mathrm{SiO}_2\text{-por}}$ (1)	$k_{\rm SiO_2\text{-por}}$ нм (1)	$d_{\mathrm{SiO}_2\text{-por}},$ (1)	$\begin{array}{c}n_{\mathrm{SiO}_{2}}\\(2)\end{array}$	$ \begin{array}{c} k_{\rm SiO_2} \\ (2) \end{array} $	$d_{\rm SiO_2},$ нм (2)
вих.	$1,\!436$	0,000	500,00	_	_	_
Ar	1,202	0,034	340,00	_	_	-
Xe	1,166	0,028	250,00	$1,\!391$	0,018	$140,\!00$
Bi	$1,\!119$	0,014	120,00	$1,\!477$	$0,\!041$	360,00

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №7



Рис. 6. Кутові залежності $\Psi(\phi)$ для структур SiO₂/ Si, опромінених іонами ⁴⁰Ar (a), ¹³¹Xe (б), ²⁰⁹Bi (в). Символи – експеримент, лінії – теоретичні, підігнані до експериментальних шляхом мінімізації цільової функції

	Ar		Xe		Bi		SiO ₂ /Si вих.	
	Ψ , град.	$S_{\Psi},$ град./г·см $^{-3}$	Ψ , град.	$S_{\Psi},$ град./г·см $^{-3}$	Ψ , град.	$S_{\Psi},$ град./г·см $^{-3}$	Ψ , град.	$S_{\Psi},$ град./г·см $^{-3}$
спирт	18,03	$16,\!85{\cdot}10^4$	3,8	$3,55 \cdot 10^4$	60,7	$56,7.10^{4}$	2,8	$2,62 \cdot 10^4$
аміак	4,83	$1,73 \cdot 10^4$	5,6	$2,0.10^{4}$	27,2	$9,71 \cdot 10^4$	0,4	$0,14 \cdot 10^4$
ацетон	0,33	$0,06 \cdot 10^4$	8,9	$1,\!61\!\cdot\!10^4$	$33,\!6$	$6,09 \cdot 10^4$	3,5	$0,63 \cdot 10^4$

Таблиця 3. Параметри чутливості за кутом Ψ для структур SiO₂/Si, опромінених іонами ⁴⁰Ar, ¹³¹Xe, ²⁰⁹Bi до адсорбції пари різних речовин

більше зростання параметра адсорбційної чутливості S_{Ψ} до аміаку та ацетону зразків, опромінених протонами.

Показано, що травлення в 2%-ному розчині HF кислоти структур SiO₂/Si, опромінених високоенергетичними іонами ⁴⁰Ar, ¹³¹Xe та ²⁰⁹Bi, приводить до утворення пор, розміри і глибина яких залежить від виду та енергії іонів. Так, при опроміненні іонами ⁴⁰Ar (290 MeB, доза $2 \cdot 10^{10}$ см⁻²) спостерігається незначне витравлювання треків у двоокисі кремнію. Для структур, опромінених іонами ¹³¹Xe (372 MeB, доза $5 \cdot 10^{10}$ см⁻²) та ²⁰⁹Bi (710 MeB, $5 \cdot 10^{10}$ см⁻²), відбувалось нерівномірне витравлювання нанопор, причому верхній шар виявився більш пористий, ніж нижній підшар двоокису кремнію. Показано, що в опромінених ²⁰⁹Bi структурах спостерігався найбільш розвинений пористий верхній шар двоокису кремнію з розмірами пор діаметром порядку 20–25 нм.

Найкращу чутливість до газів проявляють структури, опромінені іонами ²⁰⁹Ві, в яких утворилась найбільш розвинена поверхня. Показано перспективність модифікації поверхні Si зарядженими ядерними частинами для газової сенсорики на основі нанокремнієвих структур.

- 1. В.А. Викулов, В.В. Коробцов, Микроника **36**, 2 (2007).
- Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, УФН 177, 6 (2007).
- R.C. Anderson, R.S. Muller, and C.W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 138, 3406 (1991).
- 4. V.A. Skryshevsky, Appl. Surf. Sci. 157, 145 (2000).
- Е.В. Калинина, Г.Ф. Холуянов, Г.А. Онушкин, Д.В. Давыдов, А.М. Стрельчук, А.О. Константинов, А. Hallen, А.Ю. Никифоров, В.А. Скуратов, К. Havancsak, ФТП **38**, 10 (2004).
- А.Г. Казанский, П.А. Форш, К.Ю. Хабарова, М.В. Чукиев, ФТП **37**, 9 (2003).
- S.A. Durrani and R.K. Bull, Solid State Nuclear Track Detection: Principles, Methods and Applications (Pergamon, New York, 1987).
- 8. Р. Аззам, Н. Башара, Эллипсометрия и поляризованный свет (Мир, Москва, 1981).

- Ф.П. Коршунов, Г.В. Гатальский, Г.М. Иванов, *Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах* (Минск, Наука, 1978).
- Вопросы радиационной технологии полупроводников, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, СО АН СССР, 1980).
- А.А, Гроза, П.Г. Литовченко, М.І. Старчик, Ефекти радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію (Київ, Наукова думка, 2006).
- J.H. Yoo, S.H. Jeong, R. Greif, and R.E. Russo, J. Appl. Phys. 88, (2000).
- D.E. Aspnes and A.A. Studna, Phys. Rev. B. 27, 2 (1983).
- V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, and S.U. Campisano, J. Appl. Phys. 27, (1995).
- M. Mulato, J. Chambouleyron, E.G. Birgin, and J.M. Martinez, Appl. Phys. Lett. 77, (2000).
- G.K.M. Thutupalli and S.G. Tomlin, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, (1977).
- Ф.Ф. Комаров, Л.А. Власукова, В.Н. Ювченко, А.Ю. Дидык, В.А. Скуратов, Известия РАН. Серия физическая 70, 6 (2006).
- В.Н. Антонюк, Н.Л. Дмитрук, М.Ф. Медведева, Эллипсометрия в науке и технике (Новосибирск, Наука, 1987).

Одержано 25.01.10

ОПТИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННОГО ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ (ПРОТОНЫ, *α*-ЧАСТИЦЫ, ТЯЖЕЛЫЕ ИОНЫ)

Н.Л. Дмитрук, О.С. Кондратенко, М.Б. Пинковская, В.И. Хиврич, Л.А. Власукова, П.В. Кучинский

Для нужд газовой сенсорики сделана попытка модифицировать поверхность кремния ускоренными заряженными частицами, которые образуют треки. Исследовано влияние облучения 6,8 МэВ протонами, 27,2 МэВ α -частицами и тяжелыми ионами (⁴⁰Ar, ¹³¹Xe, ²⁰⁹Bi) на оптические и адсорбционные свойства *n*-Si и SiO₂/Si структур с нанопорами. Морфология

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №7

818

Резюме

поверхности исследована методами сканирующей электронной микроскопии и микроскопии атомных сил. Оптические константы (n, k) образцов до и после облучения определены методом многоугловой монохроматической эллипсометрии. Установлено, что изменение оптических констант образцов n-Si при облучении p^+ и α -частицами сопровождается увеличением шероховатости поверхности и обусловлено деструкцией приповерхностного слоя материала. Облученные структуры проявили большую чувствительность к адсорбции молекул аммиака и ацетона. Показано, что оптические константы SiO₂/ Si структур зависят от величины пористости материала. Рассчитан фактор заполнения материала в слое SiO₂ в облученных $^{131}\rm{Xe}$ и $^{209}\rm{Bi}$ структурах. Установлено, что наиболее развитая поверхность пор образовалась после облучения ионами ²⁰⁹Ві. Соответственно, наибольшие изменения оптических констант наблюдаются в образцах, облученных висмутом.

OPTICAL AND SENSITIVE PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED SILICON IRRADIATED WITH HIGH-ENERGY PARTICLES (PROTONS, α -PARTICLES, AND HEAVY IONS)

N.L. Dmitruk¹, O.S. Kondratenko¹, M.B. Pinkovska², V.I. Khivrich², L.A. Vlasukova³, P.V. Kuchynsky³

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (41, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine; e-mail: kondratenko@isp.kiev.ua), ²Institute for Nuclear Research, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (47, Nauky Ave., Kyiv 03680, Ukraine),
³Belarussian State University (7, Kurchatov Str., Minsk, 220064, Belarus)

Summary

For gas sensorics needs, an attempt has been made to modify a silicon surface by accelerated charged particles which form tracks. The influence of irradiation with 6.8-MeV protons, 27.2-MeV $\alpha\text{-}$ particles, and heavy ions (40 Ar, 131 Xe, and 209 Bi) on the optical and adsorption properties of n-Si and SiO₂/Si structures with nanopores has been studied. Scanning electron microscopy and atomic-force microscopy were used to analyze the surface morphology. The optical constants n and k of specimens before and after irradiation were determined making use of multiangle monochromatic ellipsometry. The modification of optical constants of n-Si specimens subjected to the p^+ or α -particle irradiation was found to be caused by the destruction of a near-surface layer of the material and to be accompanied by an enhancement of the surface roughness. The irradiated structures revealed a higher sensitivity to the adsorption of ammonia and acetone molecules. The optical constants of SiO₂/Si structures were shown to depend on the material porosity. The fill factor of a SiO_2 layer irradiated with ¹³¹Xe and ²⁰⁹Bi ions was calculated. The most developed pore surface was found after the irradiation of silicon with ²⁰⁹Bi ions. Accordingly, the largest changes of optical constants were observed in specimens irradiated with bismuth ions.