**Слайд 1**

**Название работы:** Исследование структуры пористого кремния, модифицированного импульсным ионным пучком наносекундной длительности.

**Авторский коллектив:** Степаненко В.И., студент ОмГТУ, Корусенко П.М. и Несов С.Н. сотрудники кафедры физики ОмГТУ.

**Слайд 2**

Использование пористых материалов с развитой структурой является перспективным направлением в развитии микро- и наносенсорики. Пористый кремний (porous Silicon, por-Si) – материал с высоким значением удельной поверхности, обладающий, вследствие этого, высокой сорбционной способностью и высокой чувствительностью к различным химическим соединениям, например, газам-окислителям. Однако, сохранение необходимого уровня чувствительности por-Si является сложной задачей из-за старения поверхности, вследствие взаимодействия с окружающей средой. Модифицирование структуры por-Si приводит к стабилизации и улучшению его свойств, открывая возможность практического применения por-Si в качестве чувствительного элемента газового сенсора. Por-Si классифицируется по размеру пор: микропористый кремний (размер пор не превышает 2 нм), мезопористый кремний (размер пор не превышает 50 нм) и макропористый кремний (размер пор более 50 нм).

**Слайд 3**

Сохранение сенсорных характеристик por-Si является сложной задачей из-за процессов деградации, вызванных постепенным окислением поверхности. Модификация структуры por-Si приводит к стабилизации и улучшению его свойств. Модифицирование структуры por-Si может осуществляться различными методами, основанными на термическом или химическом воздействии или за счет создания нанокомпозитов, путем нанесения металлических наночастиц на развитую поверхность por-Si. При этом весьма перспективными способами модифицирования являются методы ионно-пучкового воздействия.

**Методы модифицирования por-Si**

*Создание нанокомпозитов на основе оксидов металлов и por-Si*

Для улучшения свойств por-Si создаются нанокомпозиты на основе por-Si с внедренными оксидами металлов, например, TiO2 и SnO2. Благодаря оксидам металлов мощность выходного сигнала увеличивается, что в свою очередь улучшает газовую чувствительность.

*Химическая модификация*

Для улучшения свойств поверхности por-Si используются различные методы химического воздействия, такие как: создание оксидной или нитридной пленки, галогенизация и полимеризация.

*Термическая стабилизация структуры por-Si*

Стабилизация por-Si путем термического воздействия в течение долгого времени была возможна только двумя путями: термическим окислением поверхности и отжигом при высоких температурах. С развитием науки появились новые методы термической стабилизации por-Si, например, науглероживание поверхности por-Si ацетиленом. Результатом термического воздействия ацетиленом являлась стабильная и инертная поверхность, сохраняющая способность к фотолюминесценции.

*Облучение ионным пучком*

Воздействие ионным облучением имеет ряд преимуществ, по сравнению с традиционными методами модифицирования, рассмотренными выше. Возможность точечного воздействия и контроля концентрации имплантируемых ионов, также распределение внедряемых материалов внутри облучаемого образца и повторяемость результата делает радиацинно-стимулированные процессы одним из наиболее перспективных методов модификации por-Si.

**Слайд 4**

Целью данной работы является исследование особенностей структуры макропористого кремния, модифицированного импульсным ионным пучком (ИИП) наносекундной длительности. В задачи входит: формирование образцов макропористого кремния путем анодного травления в электролите на основе плавиковой кислоты; модифицирование образцов воздействием импульсного ионного пучка; исследование методом электронной микроскопии (ПЭМ, TEM) изменения морфологии и структуры por-Si до и после облучения; исследование изменений локальной атомной и электронной структуры por-Si с использованием комплекса поверхностно-чувствительных методов анализа XPS и NEXAFS с применением синхротронного излучения.

**Слайд 5**

Формирование слоев por-Si проводилось на пластинах монокристаллического кремния p-типа в Омском научном центре СО РАН. Для получения макропористого кремния использовалось анодное травление пластин кремния ориентации (100) марки КДБ12. Травление проводилось в электролите HF:C3H7NO в соотношении 1:24 при плотности тока 1,9 мА/см2 в течение 100 минут (Рис. 1). Средний диаметр пор образцов макропористого кремния равняется 1,4 мкм. Толщина слоев макропористого кремния составляет ∼5 мкм.

**Слайд 6**

Ионно-пучковая обработка por-Si производилось воздействием мощного ионного пучка на ускорителе ТЕМП-4М (состав пучка ионов H+ – 15%, C+ – 85%) в Научно-производственной лаборатории "Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий" (Рук. Ремнев Г.Е.) Томского политехнического университета со следующими параметрами: энергия пучка – 250 кэВ, плотностью энергии за импульс 0.5-0.6 Дж/см2 (~20 А/см2), см. Рис. 2. Количество импульсов радиационного воздействия составляло 1. Доза ионов не превышала 1013 - 1014 см-2 за импульс.

**Слайд 7**

Исследование морфологии образцов макропористого кремния, подготовленных методом поперечного среза (cross-section), проводилось на автоэмиссионном просвечивающем микроскопе - JEM 2200FS фирмы JEOL в светлопольном режиме в центре коллективного пользования Новосибирского государственного университета. Устройство микроскопа представлено на рисунке 12. Для фазового анализа была выбрана методика EFTEM SI (energy-filtering transmission electron microscopy spectrum imaging), реализуемая в сканирующем режиме TEM JEM 2200FS посредством встроенного в нижнюю часть колонны EELS(electron energy loss spectrometers) - детектора (детектор-спектрометр энергетических потерь электронов) фирмы Gatan. По линиям, пересекающим границы стенок пор, снимались eels-спектры, которые впоследствии накладывались на опорные TEM -изображения, включающие анализируемые участки.

**Слайд 8**

Исследования методами XPS и NEXAFS были проведены с использованием оборудования измерительной станции RGL-PES российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (HZB, Германия, г. Берлин). Спектры фотоэмиссии остовных Si2p- уровней были измерены с шагом по энергии 0,05 eV с помощью электронно-энергетического анализатора PHOIBOS 150 с системой 2D-детекторов CCD (SPECS GmbH), которая одновременно обеспечивает как энергетическое, так и угловое разрешение и позволяет создавать карты зон, а также получать XPS высокого разрешения. Спектры NEXAFS в области Si L2,3 края измерялись путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов, падающих на образец.

**Слайд 9**

Исследование морфологии необлученного образца макропористого кремния «на просвет» в светлопольном режиме показало наличие размытой границы фаз в поверхностном слое стенок пор. По данным высокоразрешающей TEM и дифракционного анализа, на поверхности пор наблюдается наличие тонкого (до 10 нм) слоя, покрывающего стенки пор, вероятно состоящего из оксида кремния (Рис. 6а). Кроме этого, зафиксированы отдельные зёренные включения на глубинах до нескольких десятков нанометров от стенок пор. При этом анализ отдельных пор от поверхности до глубин ~50 нм позволяет говорить о том, что происходит плавный переход фаз кремния.TEM изображение por-Si после облучения ИИП свидетельствует об образовании четкой межфазной границы в структуре пор. На основе анализа полученных микрофотографий можно сделать вывод, что импульсное ионное воздействие приводит к формированию на поверхности пор преимущественно одной фазы, вероятно высшего оксида кремния. При этом, вследствие малой длительности импульса ИИП (120 нс) и его высокой плотности энергии за импульс (0.5-0.6 Дж/см2) происходит высокоскоростной нагрев и остывание поверхностного слоя por-Si с образованием высшего оксида кремния. Кроме этого, высокая скорость нагрева и отвод тепла от поверхности к глубине не позволяют атомам кремния занять энергетически положения в узлах кристаллической решетке. В результате образуется четкая межфазная граница, свидетельствующая о градиентной структуре кремния. Наиболее отчетливо изменения поверхностного состава после воздействия ИИП видны на стенках пор, по результатам, полученным методом EELS. Спектры энергетических потерь электронов, снимались по линиям, пересекающим полости пор и поверхностный оксидный слой вплоть до монокристаллического Si. На Рис. 6б область измерения выделена прямоугольником, состоящим из 10 равных сегментов, направление задано от точки 1 к точке 2, а зависимость концентрации кислорода и кремния от расстояния, методом EELS представлена на Рис. 6в. Видно, что на поверхности por-Si образуется оксидный слой, резко переходящий в элементный кремний по мере удаления от поверхности.

**Слайд 10**

Для определения изменений состава образцов por-Si до и после облучения ИИП по глубине был применен метод регистрации XPS спектров с различной глубиной выхода анализируемых электронов (речь идёт о глубинах в несколько нм). Для этого спектры регистрировались под нормальным углом, а также под углом 30° к плоскости образца. Как видно из Рис. 7, отношение элементного и химически связанного кремния для исходного образца практически не изменяется при изменении угла выхода электронов (расхождение не превышает 5%). Количество элементного кремния на в 2 раза превышает количество оксидов кремния. После облучения ИИП поверхность por-Si существенно окисляется. Доля окисленного кремния на поверхности увеличивается до 60-70%. Кроме того, результаты XPS анализа показывают значительное увеличение гетерогенности por-Si по глубине. При угле 30°, когда глубина выхода фотоэлектронов уменьшается в 2 раза, доля SiO**x** увеличивается с 60 до 73%.

**Слайд 11**

На Рис.8 приведены NEXAFS спектры для макропористого кремния до и после облучения. Видно, что после воздействия ИИП наблюдается окисление скелетона макропористого кремния. Отношение подынтегральной площади оксидного резонанса к площади резонанса элементарного кремния увеличивается практически в 4 раза по сравнению с исходным образцом por-Si. Значение отношения подынтегральных площадей резонансов a и t, характеризующее искажение кремний-кислородного тетраэдра, полученное из результатов подгонки спектра облучённого образца практически совпадает со значением, полученным из спектра термически окисленного кремния. Это результат указывает на увеличении доли высшего оксида кремния (SiO2) в анализируемом слое облученного por-Si. Высокое значение данного отношения для исходного образца макропористого кремния, по-видимому, связано с наличием большого количества субоксидов SiOx, присутствие которых было показано методом XPS

**Слайд 12**

Проведен анализ атомной и электронной структуры макропористого кремния, облученного импульсным ионным пучком наносекундной длительности, с применением метода TEM, а также поверхностно-чувствительных методов анализа XPS и NEXAFS с использованием синхротронного излучения. Показано, что в результате воздействия ИИП происходит существенное окисление поверхностного слоя макропористого кремния с формированием гетерогенной структуры, представленной, в основном высшим оксидом SiO2 и элементным кремнием. При этом значительно снижается доля субоксидов SiOx, наблюдаемых в исходном образце. Образование под воздействием ИИП резкой межфазной границы будет эффективным барьером для дальнейшего прокислению por-Si при хранении на воздухе. Ожидается, что такой подход в дальнейшем позволит стабилизировать структуру пористого кремния и снизить деградацию его физико-химических свойств.