

УДК 539.23 539.24 539.25

## НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛА

<sup>1,2</sup>Степанов А.Л., <sup>2</sup>Трифонов А.А., <sup>2</sup>Осин Ю.Н., <sup>1</sup>Валеев В.Ф., <sup>1</sup>Нуждин В.И.<sup>1</sup>КФТИ КазНЦ РАН «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского  
научного центра Российской академии наук», Казань, e-mail: aanstep@gmail.com;<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань

Разработана и описана новая наукоёмкая технология формирования пористого кремния (PSi) на поверхности монокристаллического Si при имплантации ионами металла. Для демонстрации эффективности технологии была проведена имплантация ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при дозе 1.5·10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> в полированную подложку Si. Методом высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии впервые показано, что в результате проведенной имплантации на поверхности Si формируется слой PSi со средними размерами пор (отверстий) порядка 110 – 120 нм и толщиной стенок 30 – 60 нм, в структуре которых синтезируются наночастицы серебра диаметром 5 – 10 нм. Кроме того установлено, что при проведении имплантации серебром происходит распыление поверхности Si.

**Ключевые слова:** пористый кремний, ионная имплантация, наночастицы серебра

## NEW TECHNOLOGY OF POROUS SILICON FORMATION BY METAL ION IMPLANTATION

<sup>1,2</sup>Stepanov A.L., <sup>2</sup>Trifonov, A.A., <sup>2</sup>Osin Y.N., <sup>1</sup>Valeev V.F., <sup>1</sup>Nuzhdin V.I.<sup>1</sup>Zavoisky physical-technical institute of Kazan scientific centr of Russian Academy of Sciences, Kazan,  
e-mail: aanstep@gmail.com;<sup>2</sup>Kazan federal university, Kazan

It is developed and described a new scientific technology for fabrication of porous silicon (PSi) on the surface of monocrystalline Si by metal-ion implantation. For demonstration of an efficiency of the technology Ag-ion implantation at energy 30 keV with dose of 1.5·10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup> into polished Si wafer was realized. Surface PSi structures were analyzed by high-resolution scanning electron microscope. For the first time it is shown that PSi were formed by Ag-ion implantation. The average sizes of porous holes and thickness of walls between porous are about 110-120 and 30-60 nm, correspondingly. The formation of silver nanoparticles with average size of 5-10 nm inside PSi structures was detected. Spattering of some surface of irradiated Si during Ag-ion implantation and PSi formation was also observed.

**Keywords:** porous silicon, ion implantation, silver nanoparticles

Пористый кремний (PSi) является одним из наиболее широко исследуемых современных структурированных материалов, перспективы применения которого рассматриваются в области микро-, нано- и оптоэлектроники, а также для приложений в сенсорике, биосенсорике и солнечных батареях [1]. Поэтому поиск новых способов получения PSi, а также совершенствование имеющихся технологий синтеза таких структур представляется актуальной задачей сегодняшнего дня.

Основной способ получения PSi, используемый на практике, заключается в анодной электрохимической обработке монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты. В тоже время известна методика получения наноразмерных слоев PSi на поверхности монокристаллического Si в результате его имплантации ионами инертных газов. Образование газовых пузырьков из внедренных ионов в объеме облучаемого материа-

ла Si ведет к формированию нанопор. При этом, как правило, для стимулирования зарождения и роста пор имплантированные пластины Si подвергают термическому отжигу [2]. Такой способ создания пор на поверхности Si ранее был продемонстрирован имплантацией ионами He<sup>+</sup> [3], H<sup>+</sup> [4] и Kr<sup>+</sup> [5]. В настоящей работе предложен новый технологический подход получения PSi на поверхности Si, впервые используя для данной задачи имплантацию ионами металла.

В ряде недавних публикаций было показано, что для повышения эффективности проявления оптических свойств PSi, таких как, например, фотолюминесценция, отражательная способность и др., в структуру или на поверхность PSi различными способами наносят наночастицы благородных металлов [6, 7]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс) под действием электромагнитной волны света и, тем самым, вызванное

резонансное усиление локального поля стимулирует проявление оптических эффектов композиционной среды [8].

Таким образом, с целью формирования слоев PSi, одновременно с синтезом в них наночастиц серебра, предлагается использовать низкоэнергетическую высокодозовую имплантацию Ag-ионами монокристаллического Si аналогично тому, как ранее осуществлялся синтез металлических наночастиц в матрицах неорганического стекла, сапфира или полимера при их облучении ионами металлов [8-10].

### Материалы и методы исследования

Для получения структурированного композиционного PSi материала была использована подложка монокристаллического Si *p*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 30 кэВ при дозе облучения  $1.5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемой подложки. Наблюдение морфологии структурированной поверхности и рентгеноспектральный микроанализ имплантированного Si проводился на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin Zeiss. Для проведения анализа химических элементов на СЭМ был использован энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments AZTEC X-MAX с пространственным разрешением 0.5 мкм. В дополнительном эксперименте, для оценки эффекта распыления, на подложку Si во время имплантации накладывалась сетчатая никелевая маска с квадратными ячейками размером 40 мкм, с целью формирования ступеньки между облучаемой и не облучаемой частями поверхности подложки.

### Результаты исследования и их обсуждение

Ионная имплантация является широкомасштабно-используемой методикой, применяемой на практике для контролируемого легирования различных металлов, диэлектриков и полупроводников при внедрении в них энергетически-ускоренных ионов различных химических элементов [1]. В силу специфических особенностей методики, распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине образца [8]. Поэтому нами было проведено моделирование профилей распределения имплантированного серебра в Si для энергии ускорения 30 кэВ с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 ([www.srim.org](http://www.srim.org)). Установлено, что в начальный период облучения происходит накопление атомов серебра с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине

$R_p \sim 26$  нм, а разброс пробега ионов от  $R_p$  составляет  $\Delta R_p \sim 8$  нм. Однако, как это будет показано далее, продолжительное облучение, одновременно с образованием PSi и сегрегацией серебра у поверхности, приводит к распылению Si. Поэтому данными модельными оценками о глубине проникновения и накопления ионов серебра на конечном этапе имплантации следует пользоваться условно.

На рис. 1 (а, б, в) в различных масштабах приведены СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами серебра. Морфология поверхности Si, в отличие от необлученной полированной подложки, характеризуется наличием ярко-выраженной PSi структуры. Сформированный имплантацией слой PSi выглядит однородным на большой площади образца в десятки микрон (рис. 1а), что является важным для ряда технологических приложений (масштабируемость). Увеличение фрагмента поверхности (рис. 1б) позволяет оценить средний диаметр отверстий пор (черные пятна) и толщину стенок пор, составляющих  $\sim 110 - 120$  и  $\sim 30-60$  нм соответственно. Дальнейшее увеличение масштаба (рис. 1в), показывает образование синтезированных имплантацией включений (светлые пятна) в структуре стенок PSi со средним размером порядка  $\sim 5-10$  нм, наблюдаемых на темном сером фоне матрицы PSi. Поскольку более тяжелые химические элементы, регистрируемые детектором обратных рассеянных электронов, выглядят на СЭМ-микрофотографиях в более светлом сером тоне, то для композиционного материала, состоящего из атомов Si и имплантированного Ag, можно заключить, что светлые области определяются образовавшимися металлическим серебром в виде наночастиц. Проведение рентгеноспектрального микроанализа поверхности PSi с двумя различными фазами (светлые и темные участки на рис. 1в), приводит к характеристическим спектрам с пиками серебра в интервале энергий 2.5 – 3.5 кэВ, не наблюдаемым для необлученного Si, что подтверждают сделанный вывод об образовании наночастиц серебра.

СЭМ-изображение поверхности Si, содержащей фрагменты микроструктур PSi, сформированных имплантацией ионами серебра через маску, приведено на рис. 2. Наличие маски позволяет сформировать ступеньку на границе между облученной и необлученной областями Si и наблюдать изменение профиля поверхности, вызван-

ного ионным воздействием. Как видно из рис. 2, в результате такой имплантации на поверхности Si были сформированы прямо-

угольные светлые участки PSi, ограниченные темными дорожками необлученного монокристаллического Si.

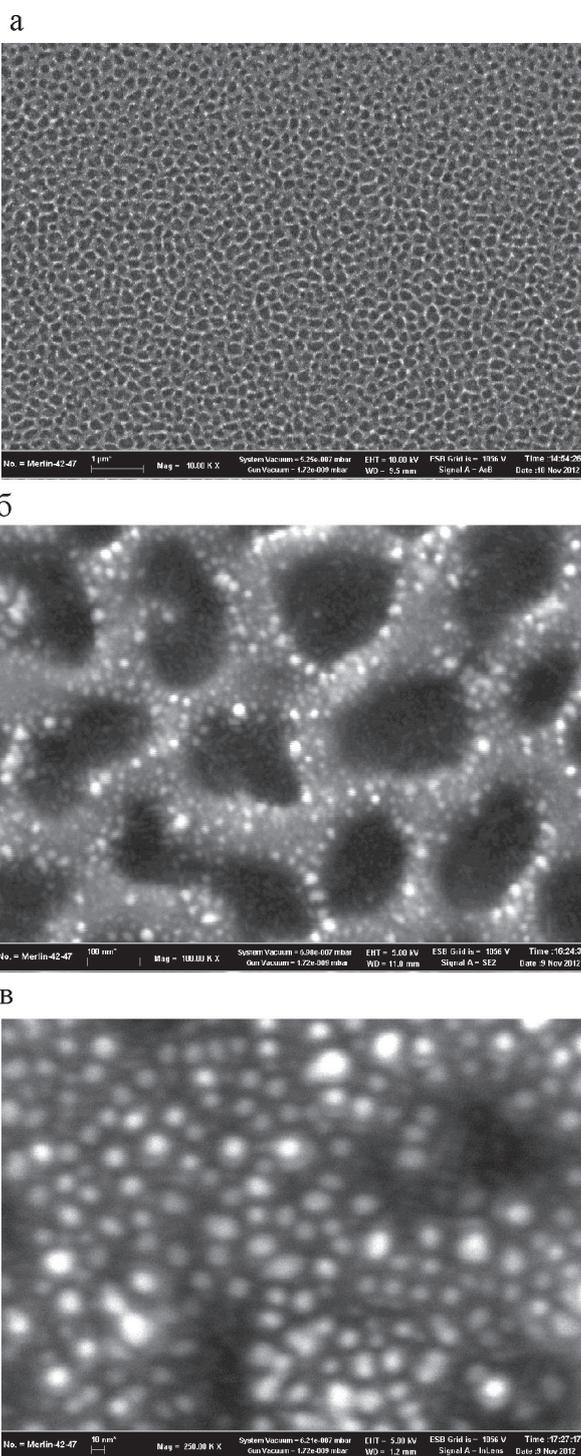


Рис. 1. СЭМ-изображения, приведенные в различных масштабах, поверхности PSi с наночастицами серебра, полученного имплантацией Ag-ионов в монокристаллический кремний

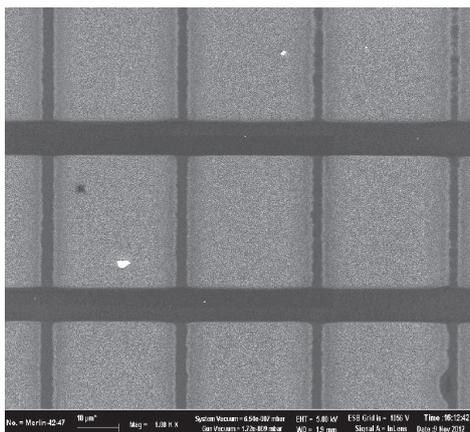


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности Si, полученной Ag-ионной имплантацией через маску. Темные сплошные участки соответствуют неимплантированной части Si, находившейся под сетчатой маской, а светлые прямоугольники относятся к PSi областям

Увеличенный фрагмент образца, представленный в 3D-проекции, наблюдаемый на границе между PSi и Si (рис. 3), однозначно указывает на то, что во время имплантации Si ионами серебра и формирования пористой структуры, происходит эффективное распыление поверхности подложки Si. В ре-

зультате на облученной части Si образуется впадина, являющаяся ступенькой на границе между Si и PSi. Данный результат представляется практически важным и должен быть учтен при планировании и конструировании оптоэлектронных устройств на основе PSi, интегрируемых в подложках Si.

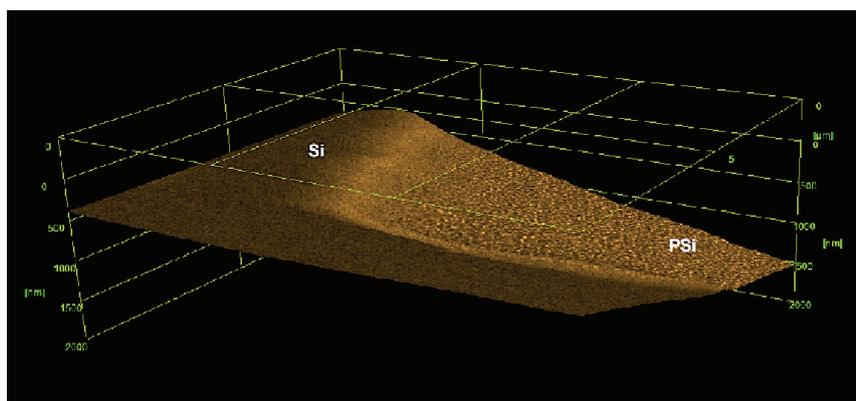


Рис. 3. Увеличенный 3D-фрагмент СЭМ-изображения поверхности на краю маски, демонстрирующий распыление Si

### Заключение

Таким образом, в данной работе продемонстрирована принципиально новая технология получения PSi слоев с наночастицами серебра на поверхности монокристаллического Si при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации. Ионная имплантация в настоящее время является одной из основных методик, используемой в промышленной полупроводниковой микроэлектронике для формирования различных типов Si устройств и процессоров. Поэтому предлагаемый новый физический метод получе-

ния PSi, в отличие от химических подходов, обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирован в промышленный современный процесс совершенствования технологии изготовления микросхем.

Как следует из представленных результатов работы, в проведенных экспериментах впервые получены PSi структуры с наночастицами серебра не химическим методом. Очевидно, что последующие шаги по совершенствованию таких типов композиционных материалов должны заключаться в оптимизации процессов их

изготовления и, в частности, осуществлении поиска корреляционных особенностей между структурными параметрами и характеристиками оптических, плазмонных, фотолюминесцентных и сенсорных свойств новых пористых структур.

---

*Данная работа была частично поддержана фондом РФФИ (№ 13-02-12012\_офи\_м, № 12-02-00528\_а и № 12-02-97029\_р) и НИР К(П)ФУ 13-56. А.Л.С. выражает благодарность Немецким научным фондам им. Александра фон Гумбольдта и DAAD.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. – М.: Физматлит, 2011. – 495 с.
2. Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н. Модифицирование полупроводников пучками протонов. Обзор // ФТП. – 2000. – Т. 34. – С. 129-147.
3. Stein H.J., Myers S.M., Follstaedt D.M. Infrared spectroscopy of chemically bonded hydrogen at voids and defects in silicon // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 73. – P. 2755-2764.
4. Cerofolini G.F., Evans J.H., De Jong P.C., van Veen A. Helium desorption/permeation from bubbles in silicon: a novel method of void production // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 1987. – Vol. 27. – P. 417-420.
5. Галяутдинов М.Ф., Курбагова Н.В., Буйнова Э.Ю., Штырков Е.И., Бухараев А.А. Исследование пористого кремния, полученного имплантацией ионов криптона и лазерном отжиге // ФТП. – 1997. – Т. 31. № 9. – С. 1130-1134.
6. Amran T.S., Hashim M.R., Al-Obaidi N.K., Yazid H., Adnan R. Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon // Nanoscale Res. Lett. – 2013. – Vol. 8. – P. 35-39.
7. Wang Y., Liu Y.P., Liang H.L., Mei Z.X., Du X.L. Broadband antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle-patterned black silicon // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 12. – P. 2345-2350.
8. Stepanov A.L. Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties. – New York: Nova Sci. Publ., 2011. – 91 с.
9. Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Попок В.Н. Особенности синтеза наночастиц серебра в кварцевом стекле при низкоэнергетической ионной имплантации // Рос. нанотехнологии. – 2011. – Т. 6., № 7-8. – С. 60-63.
10. Степанов А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации. Обзор. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 1-12.