

02,12

Экспериментальное наблюдение эффекта ограничения каскада столкновений при распылении пористого кремния

© А.Е. Иешкин¹, А.Б. Толстогузов^{2–4}, С.Е. Сваховский¹, М.Н. Дроздов⁵, В.О. Пеленович⁴¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань, Россия³ Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal⁴ Key Laboratory of Artificial Micro- and Nanostructures of Ministry of Education and Hubei Key Laboratory of Nuclear Solid Physics, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan, China⁵ Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: ieshkin@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 16 октября 2018 г.

Представлены результаты исследования масс-спектров вторичных ионов из образцов массивного кремния и пористого кремния с различными характерными размерами остова. Показано, что в случае распыления наноструктурированных образцов существенно возрастает относительный выход массивных кластерных ионов, причем при приближении характерного размера наночастиц к значениям пробега ионов в мишени этот эффект выражен наиболее ярко. Полученные результаты объяснены с точки зрения ограничения каскадов атомных столкновений в объеме образца.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.02.47222.17563

В последние годы возрастает интерес к особенностям взаимодействия ускоренных ионов с наносистемами. При этом изучаются как закономерности модификации таких систем [1], так и возможности их анализа [2] с помощью ионных пучков.

Одним из широко распространенных методов элементного анализа является метод вторично-ионной масс-спектропии (ВИМС). В этом случае отклик исследуемого образца возбуждается с помощью ионного зонда, а информация о составе образца содержится в масс-спектрах вторичных ионов. В приближении одинаковой эффективности сбора, трансмиссии и эффективности детектирования всех вторичных ионов количество зарегистрированных частиц пропорционально парциальному коэффициенту распыления частиц i -го сорта Y_i и вероятности их ионизации при выходе из мишени β_i .

Известно, что характеристики распыления изменяются при уменьшении размеров исследуемого образца. В частности, величина коэффициента распыления зависит от кривизны поверхности [3]. Кроме того, значительный рост коэффициента распыления сферических наночастиц кремния ионами аргона с энергией 20 keV [4] и наночастиц золота ионами ксенона с энергиями 80 [5] и 200 keV [6] был продемонстрирован с помощью компьютерного моделирования. Рост коэффициента распыления объясняется эффектом ограничения каскада атомных столкновений внутри наночастицы. Однако информация об изменении масс-спектрального состава распыленных частиц в настоящее время практически отсутствует. В качестве примеров таких исследований можно привести данные работы [5], в которой увеличение доли кластеров в эмитированном из наночастиц золота веществе было показано с помощью моделирования методом

молекулярной динамики, а также работы [7], в которой аналогичные результаты для распыления вискерсов моногидрата алюминия были получены экспериментально с помощью ВИМС.

В настоящей работе исследованы закономерности изменения доли кластерных ионов, распыленных из образцов пористого кремния с различными размерами стенок пор. Использование таких образцов в качестве модельных было предложено в [8]. Их основными достоинствами являются простота изготовления и вместе с тем возможность управления размерами пор и значением пористости. Полученные результаты имеют значение как для понимания механизмов распыления нанобъектов, так и для развития ионно-лучевых методов анализа.

Образцы пористого кремния были изготовлены в МГУ им. М.В. Ломоносова в процессе электрохимического травления. Образцы изготавливались из монокристаллического кремния с ориентацией (001), легированного бором; удельное сопротивление кремния $0.005 \Omega \cdot \text{cm}$. Травление осуществлялось в водном растворе этанола и плавиковой кислоты массовой концентрации 28%. Пластина кремния служила нижним электродом электрохимической ячейки, в качестве верхнего электрода использовалась платиновая проволока. При пропускании тока в кремнии образуются поры, растущие в направлении, перпендикулярном поверхности (001), причем диаметр пор задается плотностью тока. Для обеспечения равномерности травления использовалась система перемешивания раствора. После травления образец промылся в спирте. Характеристики пор определялись по изотерме абсорбции азота методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). В результате были изготовлены образцы с пористостью 50% и размерами пор 25, 40 и 65 nm. Толщина

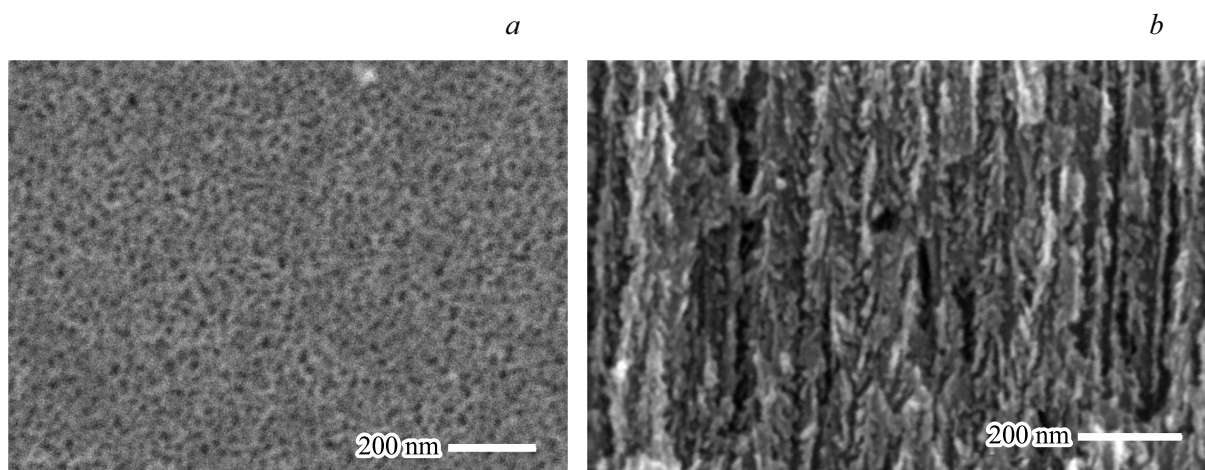


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности (a) и поперечного скола (b) пористого кремния. Пористость 50%, размер пор 65 nm.

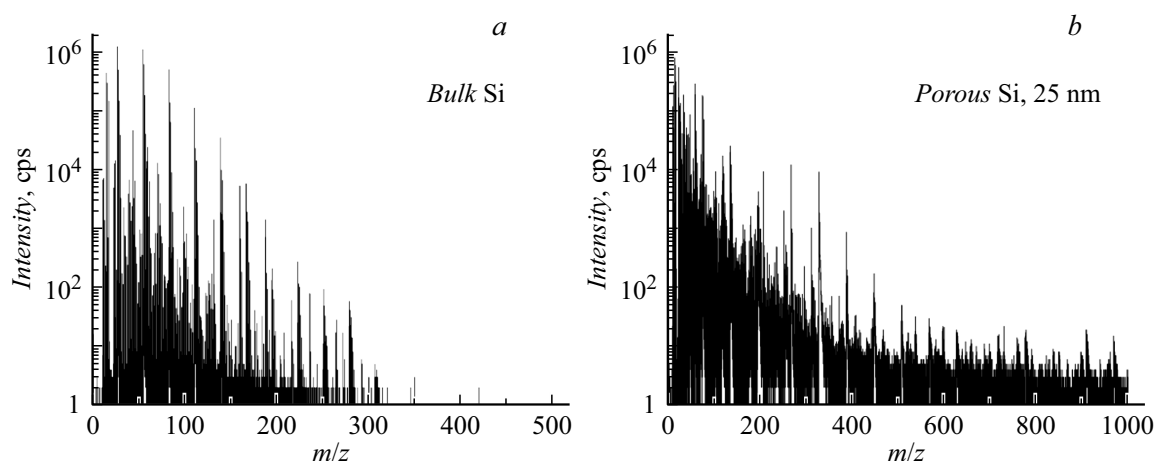


Рис. 2. Масс-спектры отрицательных вторичных ионов. a — для массивного кремния, b — для пористого кремния, размеры пор 25 nm.

пористого слоя каждого из образцов составляла $20 \mu\text{m}$. Характерные изображения поверхности и поперечного скола образцов в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) приведены на рис. 1. Размеры пор, определенные по изображениям, соответствуют значениям, полученным с помощью метода БЭТ.

Анализ эмиссии вторичных ионов из слоя пористого кремния и массивной пластины кремния осуществлялся в ИФМ РАН (Нижний Новгород) на времяпролетном масс-спектрометре вторичных ионов TOFSIMS-5. Для предварительной очистки поверхности образца использовался пучок ионов Cs^+ с энергией 1 keV и током 80 nA. В каждом из экспериментов область размером $250 \times 250 \mu\text{m}$ очищалась в течение 1 min. Затем в области размером $40 \times 40 \mu\text{m}$ в центре очищенной области проводился анализ масс-спектров вторичных ионов. В качестве зонда использовался импульсный пучок кластерных ионов Bi^{3+} с энергией 25 keV. Оба пучка направлялись на поверхность образца под углом 45°

от нормали. В ходе экспериментов записывались масс-спектры отрицательных вторичных ионов в диапазоне масс от 0 до 1000 m/z .

Масс-спектры отрицательных вторичных ионов, полученные для образцов объемного кремния и пористого кремния с размерами пор 25 nm, приведены на рис. 2. Из-за воздействия химически активных жидкостей на пористый кремний в процессе его изготовления в масс-спектрах его образцов присутствуют пики ионов фтора, хлора, групп OH^- и CH^- , а также их соединений с кремнием. Видно, что по сравнению со спектром объемного кремния уменьшение интенсивности вторичных ионов с ростом их массы происходит существенно медленнее, причем в заметном количестве присутствуют тяжелые ионы с массой 500–1000 m/z .

Для количественного описания этого шкала масс была разделена на интервалы с протяженностью, кратной массе ионов кремния и равной 56 u. Внутри каждого из интервалов просуммировано количество счетов де-

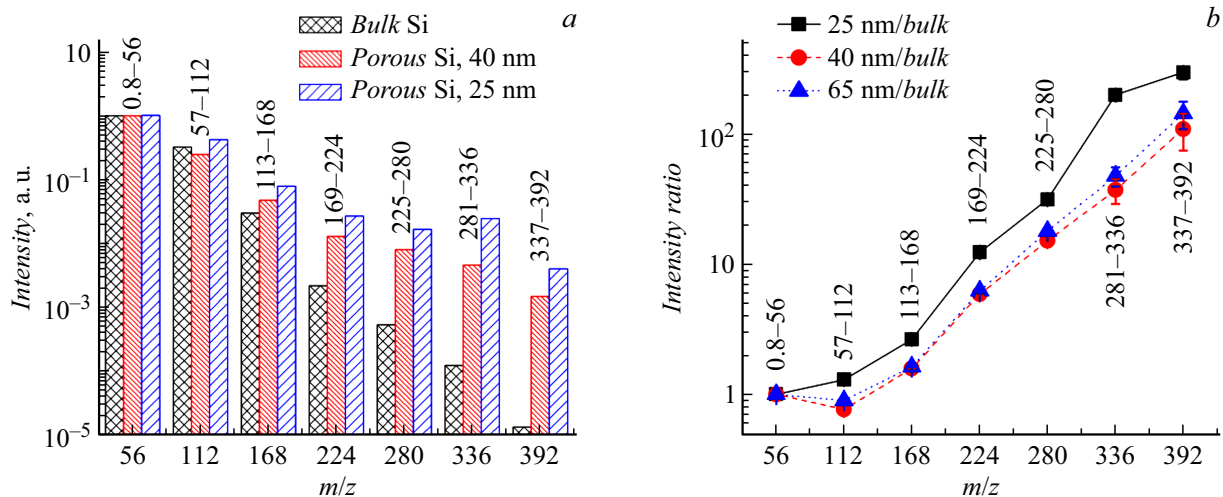


Рис. 3. Выход вторичных ионов в указанных интервалах масс. *a* — нормировано на выход в первом интервале для каждого из образцов, *b* — нормировано на выход из массивного кремния для каждого из интервалов.

тектора. Для сопоставления характеристик различных образцов величины интегралов нормированы на значение суммы для первого интервала масс. Полученные зависимости представлены на рис. 3, *a*. Видно, что выход массивных кластеров из образца с размерами пор 25 nm существенно превосходит их выход из массивного кремния и кремния с размером пор 40 nm.

Для объяснения полученных зависимостей было проведено моделирование столкновения ионов висмута с поверхностью кремния в программном пакете SRIM [9]. Энергия иона была выбрана равной энергии, приходящейся на один атом в ионах анализирующего пучка, т.е. 8.33 keV. По данным моделирования средний проективный пробег ионов при таких условиях составляет 12.1 nm. Поскольку пористость образцов составляет 50%, характерные размеры стенок пор приблизительно равны размерам самих пор, т.е. составляют 25, 40 и 65 nm для каждого из образцов. Таким образом, отношение пробега иона к размеру кремниевых структур a/R равнялось 0.5, 0.3 и 0.2 соответственно. В [4] было показано, что максимальное увеличение интегрального коэффициента распыления кремниевых наночастиц достигается при значении a/R , близком к единице. При уменьшении этого отношения, т.е. при увеличении радиуса частицы, коэффициент распыления уменьшается за счет удаления центра области энерговыделения от границ частицы. Таким образом, наши результаты показывают, что эффект, связанный с изменением размера частиц, проявляется и в изменении вероятности появления кластеров в эмитированном веществе. Тот факт, что эмиссия тяжелых ионов из образца с размерами пор 40 nm несколько меньше эмиссии из образца с размерами пор 65 nm (рис. 3, *b*), можно объяснить тем, что в последнем образце стенки пор имеют развитую поверхность и распыление такого материала определяется также топографией этой поверхности. Следует отметить,

что вероятность ионизации β_i также может различаться в зависимости от размеров распыляемых частиц и эмитируемых кластеров, однако такие зависимости в настоящее время не исследованы.

Таким образом, в работе экспериментально изучены масс-спектры вторичных ионов, возникающих при бомбардировке пористого кремния с различными характерными размерами кремниевого остова. Показано, что выход тяжелых кластерных ионов из этих образцов существенно превышает выход таких ионов из массивного кремния, причем вероятность их эмиссии растет с уменьшением размеров структуры. Этот результат может быть объяснен эффектом ограничения каскада столкновений в объеме составляющих структуру наночастиц. Отметим, что наблюдаемый эффект может быть использован как один из способов повышения эффективности источников твердотельных кластерных ионов [10].

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 18-02-00565 и РФФИ № 16-02-01100.

Список литературы

- [1] Krasheninnikov A.V., Nordlund K. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 071301. DOI: 10.1063/1.3318261
- [2] Paes V.Z.C., Castegnaro M.V., Baptista D.L., Grande P.L., Morais J. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 19461–19466.
- [3] Urbassek H.M., Bradley R.M., Nietiadi M.L., Moller W. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 165418. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.165418
- [4] Nietiadi M.L., Sandoval L., Urbassek H.M., Moller W. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 045417. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.045417
- [5] Greaves G., Hinks J.A., Busby P., Mellors N.J., Ilinov A., Kuronen A., Nordlund K., Donnelly S.E. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 065504. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.065504

- [6] *Sandoval L., Urbassek H.M.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. P. 314. DOI: 10.1186/s11671-015-1009-x
- [7] *Pinnick V., Rajagopalachary S., Verkhoturov S.V., Kaledin L., Schweikert E.A.* // *Anal. Chem.* 2008. V. 80. P. 9052–9057. DOI: 10.1021/ac8014615
- [8] *Ieshkin A.E., Svyakhovskiy S.E., Chernysh V.S.* // *Vacuum.* 2018. V. 148. P. 272–275. DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.11.034
- [9] www.srim.org
- [10] *Белых С.Ф., Толстогузов А.Б., Лозован А.А.* // *Поверхность.* 2015. № 11. С. 28–35. DOI: 10.7868/S0207352815110074