

ПЕРСПЕКТИВА ЗАСТОСУВАННЯ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ПРИ СТВОРЕННІ ПРИСТРОЇВ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНОГО ЗАХИСТУ ІНФОРМАЦІЇ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ОБ'ЄКТІВ

© Л.С. Монастирський, І.Б. Оленич, П.П. Парандій, 2015

The possibility of porous silicon devices application in the term of creation of physical and technical information and information objects protection. One of them is to build self-destructed silicon chips, in particular to protect the cryptographic keys that are created on the basis of flash devices. As well as the suitability of the studied object for the creation of photoelectric perimeter protection of information objects. Great advances in surface of nanosized porous silicon is crucial for making cheap gas-adsorption sensors based on it, such devices are sensitive to explosive, toxic gases like methane, hydrogen and others.

Keywords - information, porous silicon, perimeter, silicon chip, photovoltaic effect, sensor

Розглянуто можливість застосування поруватого кремнію для створення пристроїв фізико-технічного захисту інформації та інформаційних об'єктів. Зокрема, поруватий кремній може бути перспективний при формуванні самознищувальних кремнієвих чіпів для захисту криптографічних ключів, створених на базі флеш-пристроїв. Фоточутливість поруватого кремнію в широкому спектральному діапазоні придатна для створення систем фотоелектричного захисту периметру інформаційних об'єктів. Велика розвинутість поверхні нанокристалічного поруватого кремнію є визначальною для створення дешевих газоадсорбційних сенсорів на його основі, зокрема пристроїв, чутливих до вибухонебезпечних, токсичних газів, таких як метан, водень та ін.

Ключові слова - інформація, поруватий кремній, периметр, кремнієвий чіп, фотovoltaїчний ефект, сенсор

Вступ

Комп'ютеризація усіх сфер діяльності людини, процеси інформатизації, впровадження нових засобів зв'язку з застосуванням мікропроцесорів і мікропроцесорних комплектів для швидкісної передачі і прийому інформації набуває глобального характеру. Інформація стає важливим компонентом соціального прогресу, виступає високоцінним товаром, невід'ємною частиною валового національного продукту країни. Вперше в історії цивілізації зусилля, яке витрачає суспільство на одержання і обробку знань, перевершили витрати на отримання сировини, енергії, матеріалів і предметів матеріального вжитку. За оцінкою спеціалістів на початку третього тисячоліття біля половини працівників будуть знаходитися у сфері виробництва інформації. Тому проблема отримання, передачі і обробки інформації набуває особливого значення, оскільки рівень розвитку суспільства в значній мірі пов'язаний як з передачею інформації, так і з технологією її зберігання та захисту від несанкціонованого доступу до неї [1,2]. Заходи з захисту інформації спрямовані на запобігання її витоку або порушення її цілісності.

Важливим аспектом захисту інформації та інформаційних об'єктів є формування нових матеріалів і структур, придатних для виконання функцій захисту. До таких структур належить і порувата модифікація кремнію – основного матеріалу сучасної електроніки. Наноструктурований

порувацій кремній (ПК) володіє низкою унікальних властивостей, які відрізняють його від об'ємного монокристалічного кремнію [3,4]. Сюди відноситься випромінювальна люмінесценція ПК, фоточутливість та ряд властивостей ПК, пов'язаних з гігантською площею його питомої поверхні (200-800 м²/см³). Тому, мета цього дослідження полягала у вивченні можливості використання структур на основі ПК для розробки елементів технічного захисту інформації та інформаційних об'єктів.

Технологічні особливості формування поруватого кремнію

Формування шарів ПК проводилось електрохімічним травленням пластин монокристалічного кремнію товщиною 400 мкм, кристалографічної орієнтації (100) *n*- і *p*-типу провідності в етанольному розчині фтористоводневої кислоти (48%) з об'ємним співвідношенням компонентів HF:C₂H₅OH=1:1. Анодне травлення здійснювалось в однокамерній електролітичній комірці, яка забезпечувала високу однорідність струму по поверхні пластини і, відповідно, однорідність поруватого шару. Для забезпечення наявності в при поверхневому шарі кремнію носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК, кремнієві пластини електронного типу провідності опромінювались білим світлом на протязі всього процесу електрохімічного травлення. Час анодування становив 15-30 хв при густині струму 40 мА/см². Після електрохімічної обробки робочу поверхню промивали дистильованою водою і сушили на повітрі протягом 20 хв.

Функціональні властивості поруватого кремнію

Дослідження ПК методами мас-спектроскопії вторинних іонів та ІЧ спектроскопії встановили, що одразу після формування шарів ПК стінки пор майже повністю насичені воднем, який міститься у вигляді груп Si-H_x (x=1, 2, 3) [5,6]. При зберіганні ПК групи Si-H_x заміщуються групами Si-O_x, що супроводжується виділенням водню. За даними роботи [7] протягом двох годин перебування на повітрі після анодизації з 1см² поверхні поруватого шару товщиною 100 мкм виділяється близько 5 см³ водню, а кількість водню накопиченого в ПК і здатного до десорбції становить ~4% маси ПК, що відповідає вимогам до матеріалів, які акумулюють водень в паливних елементах. Власне накопичений в процесі електрохімічного одержання поруватого шару водень був задіяний в роботі мікропаливного елемента (МПЕ) на основі ПК з модифікованою поліпропіленовою протонопровідною мембраною [8]. Внаслідок розділення носіїв заряду позитивного та негативного знаку виникала електрорушійна сила, значення якої залежало від робочої температури МПЕ та наявності каталізатора (рис.1).

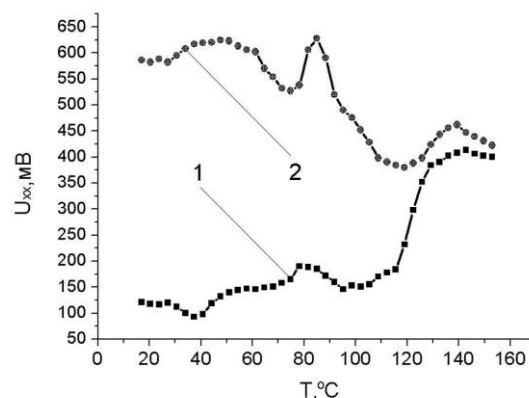


Рис. 1. Залежність напруги холостого ходу U_{xx} від робочої температури МПЕ на основі ПК (1) та ПК з нікелевим каталізатором (2), що характеризує виділення водню

Характер температурної залежності U_{xx} добре узгоджувався з спектрами термодесорбції сполук водню на поверхні ПК: виділення атомарного водню спостерігалось у температурній області $140\div 160^\circ\text{C}$ [9], а каталітична дія наночастинок нікелю була помітною за температур від кімнатних і до 90°C , коли у шарах ПК переважно спостерігалась десорбція молекулярного водню та води [10]. Ефективність роботи МПЕ на основі ПК була максимальною в перші хвилини роботи і зменшувалась з часом за експоненціальним законом (рис.2).

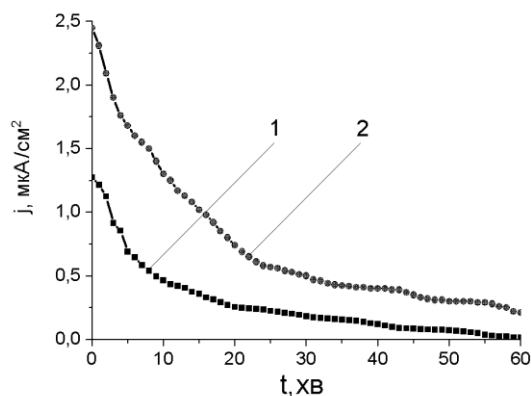


Рис. 2. Часова залежність густини струму МПЕ на основі ПК (1) та ПК з нікелевим каталізатором (2) за температури 130°C

Дослідження часової залежності густини струму через навантаження дозволило оцінити інтенсивність процесів десорбції водню поверхнею ПК та кількість електрики, переданої від МПЕ в процесі його розряду, тобто, питому розрядну ємність джерела струму. МПЕ на основі ПК можуть бути застосовані в портативних електронних пристроях технічного захисту інформації, оскільки такі джерела струму володіють низкою переваг, а саме: багатфункціональність – можливість монолітного виконання МПЕ, який об'єднує в одній пластині різні функціональні елементи; технологічність – на кремнії добре розвинуті методи мікромеханічної обробки; сумісність з технологіями мікроелектроніки; хімічна стійкість кремнію в кислотних та нейтральних середовищах; мала густина матеріалу, що дозволяє зменшити вагу МПЕ.

Іншою винятковою властивістю ПК є його здатність до швидкого екзотермічного окиснення [11]. Зокрема, як показали експерименти, в процесі нагрівання ПК відбувається інтенсивне виділення накопиченого водню (див. рис.1). Нагрів до 900°C зумовлював значну швидкість виділення водню, що може призвести до імпульсного вибухоподібного локального окиснення наводненого ПК і руйнування структур з товстими (понад 50 мкм) поруватими шарами. Використання в ролі твердого окислювача азотнокислого калію (KNO_3), який більш ефективний при окисненні дисперсних матеріалів, дозволяє збільшити швидкість екзотермічних реакцій [11].

Висока здатність до накопичення водню шарами ПК і його вибухоподібного окиснення, ініційованого як нагрівом, так і електричним імпульсом, може бути перспективною при формуванні самознищувальних кремнієвих чіпів, зокрема для захисту криптографічних ключів, створених на базі флеш-пристроїв.

Ще однією можливістю застосування ПК для охорони об'єктів є використання його фоточутливості в широкому діапазоні довжин хвиль, завдяки антивідбивним властивостям, значній площі поглинаючої поверхні, збільшеній ширині забороненої зони кремнієвих нанокристалів [4].

Експериментально встановлено, що одержані гетероструктури ПК-кремнієва підкладка володіють фотовольтаїчним ефектом (рис.3), тобто придатні для створення систем фотоелектричного захисту периметру інформаційних об'єктів. Такі фотодетектори були чутливими як в інфрачервоній, так і у видимій ділянках спектру (максимум фотовідгуку при 950-1000 нм та 650-700 нм). Аналіз спектральної фоточутливості структур на основі ПК показав, що вони

володіють більш широким спектром фотовідгуку (за рахунок розширення в область більших енергій) у порівнянні з промисловими кремнієвими фотодіодами.

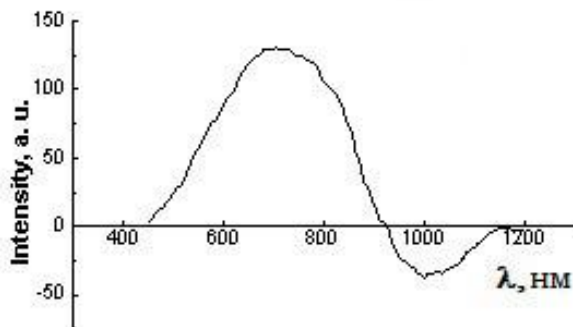


Рис. 3. Спектральна залежність фотovoltaїчного ефекту гетероструктур PK-nSi

Часто інформаційні об'єкти потрібно захищати від небажаної, неконтрольованої загазованості приміщень. Значна питома поверхня нанокристалічного ПК та її висока хімічна активність є визначальними для створення дешевих газоадсорбційних сенсорів на його основі [12,13], зокрема пристроїв, чутливих до вибухонебезпечних, токсичних газів, таких як метан, водень та ін. Експериментальні дослідження високочастотної (1 МГц) провідності та ємності сенсорних структур на основі ПК виявили значну їх залежність від умов оточуючої атмосфери. У випадку збільшення парціального тиску метану або водню спостерігалось монотонне зростання електричної ємності та провідності гетероструктури ПК – кремнієва підкладка (рис.4а). Важливою характеристикою сенсорів у взаємодіях з газовим середовищем є адсорбційна чутливість матеріалу, яка визначається за співвідношенням [14]:

$$\gamma_G = \frac{1}{G} \frac{\Delta G}{\Delta p}, \quad (1)$$

де $\Delta G/G$ - відносна зміна провідності (для резистивних сенсорів) або ємності (у випадку ємнісних сенсорів) структури, Δp - зміна парціального тиску газів. Експериментальні дослідження виявили, що резистивні сенсори на основі ПК володіли більшою на порядок адсорбційною чутливістю, ніж ємнісні (рис.4б).

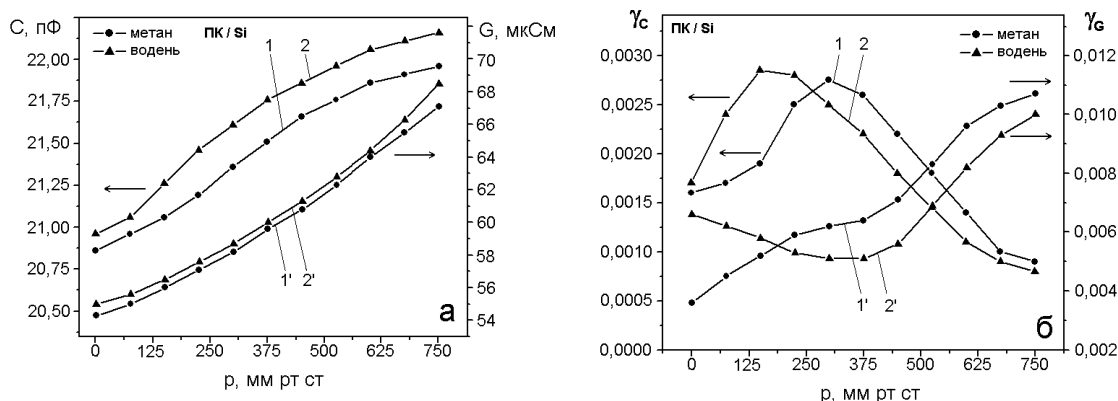


Рис. 4. Залежність ємності (1,2) і провідності (1',2') (а) та адсорбційної чутливості (б) структури ПК - кремнієва підкладка від тиску метану (1,1') і водню (2,2')

Слід відзначити, що максимуми чутливості ємнісних сенсорів до водню і метану знаходилися у різних діапазонах концентрації газів, що може служити основою для створення селективного

твердотільного газового сенсора. Такі сенсори можна було б інтегрувати в системи, сформовані на основі стандартної кремнієвої технології.

Висновки

Отримані результати показали перспективи практичного застосування структур на основі поруватого кремнію при створенні елементів і пристроїв фізико-технічного захисту інформаційних систем, зокрема для захисту криптографічних ключів на базі флеш-пристроїв, створення фотоелектричного периметру при охороні об'єктів від несанкціонованого проникнення та оповіщення про появу загазованості вибухонебезпечними і токсичними газами об'єктів, які охороняються.

1. Галатенко В.А. *Информационная безопасность: практический подход*. “Наука”, М., 1998.
2. Хореев А.А. *Способы и средства защиты информации*. МО РФ, М., 2000.
3. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. *The structural and luminescence properties of porous silicon* // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V.82. – P. 909-965.
4. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. *Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics* // *Surface science reports*. – 2000. – V.38. – P. 1-126.
5. Niwano M. *In-situ IR observation of etching and oxidation processes of Si surfaces* // *Surf. Sci.* – 1999. – V. 427-428. – P. 199-207.
6. Монастирський Л., Аксіментьєва О., Оленич І., Ярицька Л. *Інфрачервоні спектри пропускання низькорозмірних гібридних композитів на основі поруватого кремнію* // *Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична*. – 2009. – Вип. 44. – С. 273-278.
7. Лазарук С.К., Долбик А.В., Лабунов В.А., Борисенко В.Е. *Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах* // *ФТП*. – 2007. – Т.41. – С. 1130-1134.
8. Оленич І., Монастирський Л., Аксіментьєва О. *Портативні повітряно-водневі паливні елементи на основі нанопоруватого кремнію* // *Електроніка та інформаційні технології*. – 2011. – Вип.1. – С.73-79.
9. Ельцов К.Н., Караванский В.А., Мартынов В.В. *Модификация пористого кремния в сверхвысоком вакууме и вклад нанокристаллов графита в фотолюминесценцию* // *Письма в ЖЭТФ*. – 1996. – Т.63. – С. 106-111.
10. Кисилев В.А., Полисадин С.В., Постников А.В. *Изменение оптических свойств пористого кремния вследствие термического отжига в вакууме* // *ФТП*. – 1997. – Т.31. – С.830-832.
11. Лазарук С.К., Долбик А.В., Жагиро П.В., Лабунов В.А., Борисенко В.Е. *Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии* // *ФТП*. – 2005. – Т.39. – С.917-919.
12. Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G., Gaburro Z., Pancheri L., Oton C., Pavesi L. *Multiparametric Porous Silicon Sensors* // *Sensors*.-2002. – V.2. – P. 121-126.
13. Монастирський Л.С., Морозов Л.М., Оленич І.Б., Соколовський Б.С. *Спосіб отримання газового сенсора. Патент України на винахід № 92968 від 27.12.2010. Бюл. № 24*.
14. Ваипанов Ю.А., Смынтына В.А. *Адсорбционная чувствительность полупроводников*. “Астропринт”, Одесса, 2005.