

## ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© *Е.В.Астрова, Р.Ф.Витман, В.В.Емцев, А.А.Лебедев,  
Д.С.Полоскин, А.Д.Ременюк, Ю.В.Рудь*

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 19 июля 1995 г. Принята к печати 28 июля 1995 г.)

Исследована дозовая зависимость интенсивности фотолюминесценции и инфракрасного поглощения пористого кремния при  $\gamma$ -облучении в различных условиях. Немонотонная дозовая зависимость интенсивности фотолюминесценции пористого кремния объясняется процессами его окисления.

### Введение

Для объяснения видимой люминесценции пористого кремния (ПК) разными авторами предложены три основные модели: модель квантового уширения запрещенной зоны кремния в наноразмерных структурах, модель образования люминесцирующего химического соединения при электрохимической обработке кремния и модель рекомбинации носителей тока через поверхностные состояния на квантово-размерных объектах [1]. Первая модель была предложена Канхамом в первой же работе по видимой люминесценции ПК [2]. Согласно второй модели, видимое излучение связано не с кремнием, а с образованием соединений типа силосена ( $\text{Si}_5\text{O}_3\text{H}_6$ ) на поверхности ПК [3]. Третья модель является по существу гибридной, объединяющей обе первые модели. Согласно предложенному в [4] механизму, генерация носителей тока происходит в некоторой субстанции, затем электроны безызлучательно переходят в зону проводимости кремниевых наноструктур со значительно расширенной запрещенной зоной, а потом излучательно рекомбинируют на поверхности наноструктур. Существуют и другие модели люминесценции ПК, но они получили значительно меньшее распространение. Многочисленные исследования, выполненные в последние несколько лет, не позволяют сделать однозначный выбор между этими моделями.

Влияние  $\gamma$ -облучения на люминесценцию должно зависеть от механизма этого явления. Ранее мы исследовали только деградацию фотолюминесценции (ФЛ) после  $\gamma$ -облучения ПК дозой  $\Phi = 10^{20} \text{ см}^{-2}$  [5].

Цель данной работы — более подробное изучение зависимости интенсивности ФЛ и трансформации спектров инфракрасного (ИК) поглощения от дозы  $\gamma$ -облучения.

## Образцы и методы измерения

Образцы ПК были получены электрохимическим травлением полированных пластин  $p$ -Si с ориентацией (100) и удельным сопротивлением  $2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при плотностях тока от 6 до  $50 \text{ мА/см}^2$  в течение  $10 \div 50$  мин. Электролитом служила плавиковая кислота ( $20 \div 48\%$ -я) с добавлением небольших количеств раствора  $\text{NaNO}_2$ . Во время анодирования производилась подсветка ультрафиолетовым излучением. Часть образцов (4 штуки) была изготовлена из такого же кремния, предварительно облученного до дозы  $10^{20} \text{ см}^{-2}$ .

Все измерения были выполнены при комнатной температуре на ПК, который находился на кремниевой подложке. Спектры фотолюминесценции измеряли при возбуждении излучением аргонового лазера с энергией фотонов  $2.07 \text{ эВ}$  и мощностью  $50 \div 500 \text{ мВт/см}^2$ . Анализ и регистрацию спектров ФЛ осуществляли с помощью монохроматора МДР-2 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62.

Спектры ИК поглощения измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра Spесord IR-75 при комнатной температуре в области волновых чисел  $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ . В канал сравнения помещался образец исходного кремния без ПК.

Облучение образцов производилось при комнатной температуре от источника  $\gamma$ -излучения — изотопа  $^{60}\text{Co}$  с интенсивностью  $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  до дозы  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  с шагом  $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Большинство образцов облучалось непосредственно в камере для облучения, в которой был воздух и пары воды, а 5 образцов были помещены в 2 ампулы, вакуумированные до остаточного давления  $\sim 10^{-4} \text{ мм.рт.ст.}$ , которые облучались вместе с остальными образцами.

## Результаты измерений

Измерения спектров ФЛ и ИК поглощения были выполнены на 20 образцах до облучения и по мере накопления дозы до  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . До облучения спектры ФЛ всех образцов имели типичный для ПК вид, показанный на рис. 1. Положение максимума ФЛ соответствовало  $h\nu_{\text{max}} = 1.75 \pm 0.05 \text{ эВ}$ , а полуширина спектров составляла  $\Delta h\nu = 0.32 \pm 0.03 \text{ эВ}$ . Интенсивность ФЛ изменялась от образца к образцу, но была постоянной с точностью  $\sim 10\%$  по площади каждого образца. Поэтому каждый образец был разделен на 2 равные части, одна из которых облучалась. После каждой дозы  $\gamma$ -облучения измерялись спектры ФЛ и ИК поглощения как на облученных, так и на контрольных образцах.

В процессе  $\gamma$ -облучения положение и форма спектров ФЛ при использовавшихся дозах  $\Phi$  практически не изменялись. Дозовые зависимости интенсивности ФЛ в максимуме  $I_{\text{max}}$  для образцов, изготовленных на исходном кремнии и облучавшихся на воздухе, показаны на рис. 2. Зависимость  $I_{\text{max}} = f(\Phi)$  имеет немонотонный характер с максимумом при дозах  $3 \cdot 10^{18} \div 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  и спадом при больших дозах. Однако на 3 образцах, облучавшихся на воздухе, не наблюдается

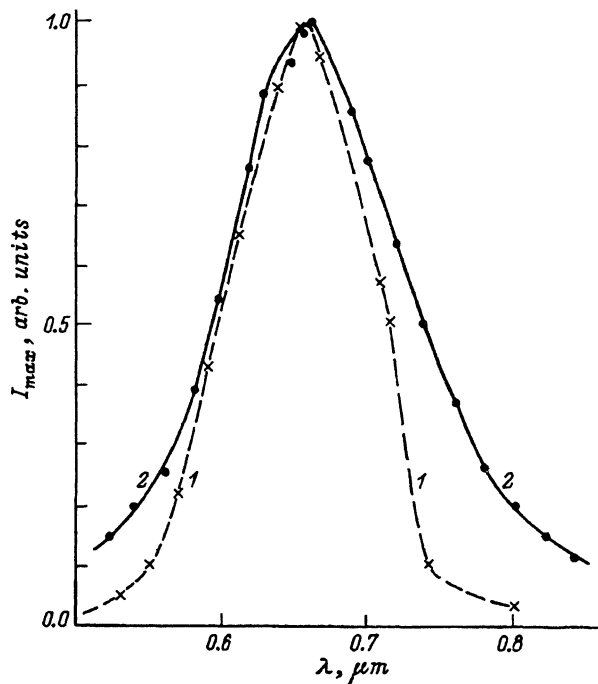


Рис. 1. Типичный нормированный спектр фотолюминесценции ПК до облучения (1) и после  $\gamma$ -облучения до дозы  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  (2).

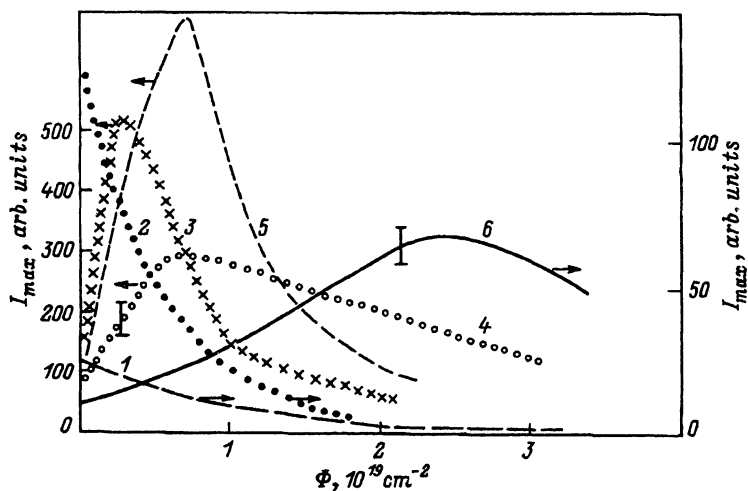


Рис. 2. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от дозы  $\gamma$ -облучения. 1 — образцы, облученные в вакууме; 2-5 — образцы, облученные в камере, содержащей воздух; 6 — образцы ПК, изготовленные на облученном ранее кремнии, облучение в воздухе.

участка роста интенсивности ФЛ при малых дозах, а сразу начинается спад  $I_{\max}$  (рис. 2, кривая 2). Причем уменьшение  $I_{\max} = f(\Phi)$  подчиняется экспоненциальному закону. Зависимость  $\lg I_{\max} = f(\Phi)$  показана на рис. 3. Спад  $I_{\max} = f(\Phi)$  наблюдается также для образцов, облучавшихся в вакуумированных ампулах. Но закон уменьшения

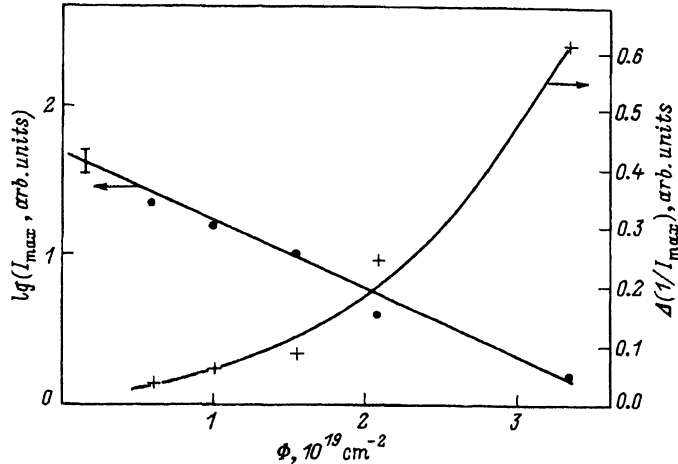


Рис. 3. Зависимость  $\lg I_{\max}$  и  $\Delta(1/I_{\max})$  от дозы  $\gamma$ -облучения.

$I_{\max}$  для образцов ПК, выращенных на предварительно облученном до дозы  $\Phi = 10^{20} \text{ см}^{-2}$  кремнии, имеет характерный для большинства облученных на воздухе образцов вид с тем отличием, что максимум зависимости  $I_{\max} = f(\Phi)$  сдвинут в область больших доз ( $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ). Экстраполяция дозовой зависимости в область дозы  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-2}$  приводит к величине интенсивности, наблюдавшейся в [5].

Спектры ИК поглощения образцов ПК, выращенного на предварительно облученной и необлученной кремниевых подложках, практически не отличаются друг от друга. Наблюдавшиеся в ИК спектрах полосы поглощения и их идентификация по литературным данным приведены в табл. 1. Характерный спектр поглощения (оптического пропускания  $T$ ) для одного из образцов ПК до облучения приведен на рис. 4, кривая *a*. При  $1700 \text{ см}^{-1}$  наблюдается слабая полоса неизвестного происхождения. В табл. 2 приведены величины  $T_0/T$ , обратные относительно пропусканию, в зависимости от дозы облучения для типичного образца ПК.

Таблица 1. Основные полосы ИК поглощения образцов ПК

№ полосы	Спектральное положение максимума полосы, $\text{см}^{-1}$ (данная работа)	Идентификация	Ссылки
1	3460	Si-(OH*H)	[6,7]
2	2260	O <sub>2</sub> SiH, O <sub>3</sub> SiH	[8]
3	2200	OSiH	[8]
4	2120	Si-H <sub>2</sub>	[9]
5	2090	Si-H	[6]
8	1080	Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , SiO <sub>4</sub>	[6,10]
9	850	SiOH	[6]
10	630	SiSiH	[9,11]

Таблица 2. Величины  $T_0/T$ , обратные относительному пропусканию, при различных дозах облучения для типичного образца ПК

Спектральное положение полосы, $\text{см}^{-1}$	Доза, $10^{19} \text{ см}^{-2}$								
	0	0.76	1.28	1.61	1.79	2.01	2.36	2.72	3.3
3450	1.14	1.77	2.67	2.0	2.25	2.14	1.93	2.34	2.0
2120	2.67	1.58	1.13	1.07	1.10	1.06	1.05	1.05	1.05
2260	1.67	2.46	1.28	1.17	1.18	1.14	1.09	1.10	1.05
1600	—	1.18	1.49	1.38	1.46	1.33	1.36	1.45	1.37
1700	1.06	1.07	1.14	1.11	1.17	1.11	1.17	1.15	—
1080	6.5	8.3	3.17	2.44	3.08	3.08	2.35	1.85	2.03

Вследствие сильно развитой поверхности ПК существенную роль в изменении картины спектра при  $\gamma$ -облучении играют окислительные процессы. На этапе облучения, сопровождающегося ростом интенсивности ФЛ, возрастает интенсивность поглощения всех «кислородных» полос (см. табл. 1, полосы 1-3, 8, 9). Рост полосы при  $3450 \text{ см}^{-1}$  (ОН...Н) происходит со сдвигом максимума к  $3350 \text{ см}^{-1}$  и продолжается до доз  $(0.7 \div 1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Такой рост интенсивности с дальнейшей стабилизацией процесса говорит о том, что в начальный момент облучения происходит заполнение свободных связей кремния группами ОН в ПК. Существенную роль здесь может играть перекись водорода, образующаяся в камере при  $\gamma$ -облучении. В работе [10] обработка электрохимических пленок Si в  $\text{H}_2\text{O}_2$  тоже приводила к росту полосы при  $3460 \text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем увеличении дозы интенсивность поглощения в этой полосе незначительно уменьшается.

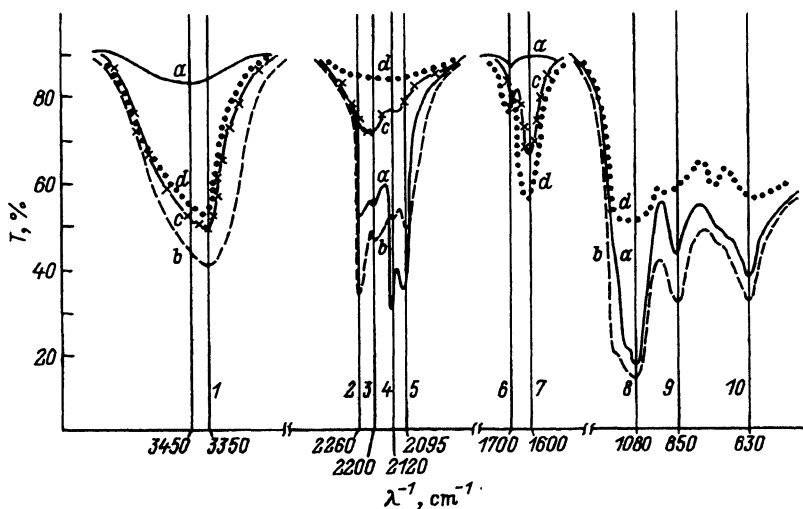


Рис. 4. Типичный спектр ИК поглощения образца пористого кремния до облучения (а) и после облучения дозой  $\Phi$ ,  $10^{19} \text{ см}^{-2}$ : б — 0.76, с — 1.61, д — 3.3.

При дозах до  $10^{19}$  см<sup>-2</sup> наблюдающийся рост кислородных полос 2 и 3 сопровождается уменьшением интенсивности поглощения кремний-водородных связей (полосы 4 и 5). Таким образом, в этой группе из четырех полос, возможно, происходит перекачка водорода: освобождение его при разрыве слабых связей Si-H и переход в состав других групп. При дозах выше  $10^{19}$  см<sup>-2</sup> интенсивность всех 4 полос резко падает и в дальнейшем остается настолько малой, что можно предположить полное разрушение осцилляторов, обуславливающих поглощение в этой области спектра.

В области полос 8-10 также увеличивается поглощение при дозах, при которых растет ФЛ. При дальнейшем увеличении дозы интенсивность полос падает, а ширина растет, что приводит к их объединению в одну широкую полосу. Можно предположить, что это происходит вследствие деградации ПК или его аморфизации (рис. 4, кривая с).

Единственной областью поглощения, где интенсивность полос не уменьшается с дозой, является область  $1600 \div 1700$  см<sup>-1</sup> (табл. 2). Вновь появившаяся при  $1600$  см<sup>-1</sup> полоса достигает максимума интенсивности при дозе  $1.28 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup>, а затем остается почти постоянной. Возможно, что эта полоса вызвана деформационными колебаниями группы OH [12]. Не исключено, однако, что в состав этой группы входит углерод (аналогичные полосы наблюдаются в пленках аморфного углерода [13]). Примесные атомы углерода, имеющиеся в Si, при облучении могут мигрировать из Si в ПК и образовывать комплексы C<sub>i</sub>C<sub>s</sub> [14].

### Обсуждение результатов

Важнейшим результатом проведенных измерений является независимость формы полосы ФЛ от дозы облучения при  $\Phi < 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup>. Это означает, что свет излучают либо наноструктуры вполне определенных размеров, либо определенные центры или молекулы. Облучение приводит только к изменению их количества или вероятности излучательной рекомбинации из-за снижения времени жизни неравновесных носителей тока  $\tau$ .

Наличие максимума на зависимости  $I_{\max} = f(\Phi)$  связано с тем, что одновременно протекают два рода процессов, которые определяют как рост, так и уменьшение  $I_{\max}$ . Конкуренция между этими двумя процессами и обуславливает немонотонную зависимость  $I_{\max}(\Phi)$ . К числу вероятных процессов, влияющих на ФЛ ПК, можно, по нашему мнению, отнести следующие.

1. В камере для облучения под действием  $\gamma$ -квантов создается агрессивная среда, состоящая из озона, атомарного кислорода и водорода, перекиси водорода и других веществ [15]. Под воздействием этой среды, которая может быть активизирована  $\gamma$ -лучами, может происходить окисление поверхности кремния. В ИК спектрах действительно наблюдается заметный рост поглощения в полосах, связанных с кислородом, при 3460, 2260, 2200 и 1080 см<sup>-1</sup> (рис. 4). Если верен механизм, в соответствии с которым излучающей субстанцией в ПК является силосен или его аналоги, то знак изменения интенсивности ФЛ при облучении может быть разным в зависимости от того, насколько полно прошла реакция образования силосена при электрохимической обработке кремния.

В случае облучения кремния и кремниевых приборов эти реакции не играют существенной роли, а для пористого кремния их роль может быть велика вследствие сильно развитой поверхности.

2. Другим возможным механизмом уменьшения  $I_{\max}$  с ростом  $\Phi$  является окисление наноразмерных частиц кремния. Однако такой механизм маловероятен, так как скорость окисления зависит от размера частиц и спектр ФЛ должен изменяться при облучении.

3. Генерация дефектов в кремнии, которые уменьшают время жизни неравновесных носителей тока (ННТ)  $\tau$ , увеличивает интенсивность безызлучательной рекомбинации и приводит к уменьшению интенсивности излучательных переходов при тех же условиях возбуждения. В случае линейной рекомбинации концентрация ННТ  $n = G/\tau$ , где  $G$  — интенсивность возбуждения. Интенсивность ФЛ  $I \sim n/\tau_n$ , где  $\tau_n$  — время жизни для излучательных переходов. При двух каналах рекомбинации  $I/\tau = I/\tau_n + I/\tau_p$ , где  $\tau_p$  — время жизни для безызлучательных переходов. Тогда

$$I \sim \frac{n}{\tau_n} \sim \frac{G}{\tau_n(1/\tau_n + 1/\tau_p)} \simeq \frac{G}{1 + \tau_n/\tau_p}. \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что

$$\Delta \left[ \frac{1}{I(\Phi)} \right] \sim \Delta \left[ \frac{1}{\tau_p(\Phi)} \right] \sim \Phi,$$

если  $\tau_n$  не изменяется в процессе облучения. С другой стороны, известно [16], что изменение обратного времени жизни ННТ пропорционально дозе облучения. Экспериментальная зависимость  $\Delta(1/I_{\max}) = f(\Phi)$  показана на рис. 3. Из рисунка видно, что она нелинейна, т.е. либо сделанные предположения не соответствуют реальной ситуации, либо деградация ФЛ обусловлена другими причинами. Следует заметить, что при дозе  $\gamma$ -облучения  $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  время жизни ННТ изменяется в  $\sim 10^3$  раз [16], тогда как интенсивность ФЛ уменьшается примерно в 40 раз [5]. Отметим также, что соотношение между  $\tau_n$  и  $\tau_p$  может изменяться с температурой измерения.

4. При  $\gamma$ -облучении возможно разрушение излучающих центров как внутри кремниевых наноструктур, так и в окружающей их субстанции, состоящей из люминесцирующих молекул силоксена или других соединений. В этом случае происходит уменьшение концентрации таких центров. В первом приближении скорость изменения числа излучающих центров пропорциональна их концентрации,  $-dN/dt \sim N$ , т.е.

$$N = N_0 \exp(-at) \sim \exp(-b\Phi), \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты пропорциональности. На рис. 3 показана зависимость  $\lg N = f(\Phi)$  для образца с монотонным падением интенсивности ФЛ  $I_{\max}(\Phi)$ . Из рисунка видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, т.е. зависимость (2) справедлива.

Таким образом, из дозовой зависимости  $I_{\max}(\Phi)$  следует, что скорее всего деградация ФЛ при  $\gamma$ -облучении обусловлена деструкцией излучающих центров. Где они находятся — в кремнии, на его поверхности или же связаны с молекулами силоксена, из проведенных измерений нельзя сказать однозначно.

В результате проделанных экспериментов в большинстве исследованных образцов обнаружена немонотонная зависимость интенсивности ФЛ  $I_{\max}$  от дозы  $\gamma$ -облучения  $\Phi$ . Характерно, что форма спектра при этом практически не изменяется. Из сопоставления дозовой зависимости интенсивности ФЛ и изменений в спектрах ИК поглощения высказано предположение, что рост  $I_{\max}$  обусловлен дополнительным окислением ПК во время облучения.

В ряде образцов наблюдалось монотонное уменьшение  $I_{\max}$  с ростом  $\Phi$ , причем зависимость  $I_{\max} = f(\Phi)$  хорошо описывается экспоненциальным законом. Такой закон более характерен для деструкции излучающих центров, чем для падения эффективности излучательной рекомбинации из-за уменьшения времени жизни носителей тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Российского фонда фундаментальных исследований.

### Список литературы

- [1] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik. *Mater. Res. Soc. Spring Meeting* (San-Francisco, 1993) p. 178.
- [2] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [3] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **48**, 8172 (1993).
- [4] A. Kux, D. Kovalev, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 49 (1995).
- [5] Е.В. Астрова, В.В. Емцев, А.А. Лебедев, Л.С. Полоскин, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь, В.Е. Харциев. *ФТП*, **29**, 1301 (1995).
- [6] Л. Беллали. *Новые данные по ИК спектрам сложных молекул* (М., Мир, 1971).
- [7] В.Б. Логинов, В.П. Гайдаенко. *ЖПС*, **31**, 126 (1979).
- [8] А.А. Чуйко, В.А. Тертых, В.А. Храповский, Ю.П. Егоров, Л.М. Роев. *Теоретическая и прикладная химия*, **2**, 247 (1966).
- [9] Л.М. Свердлов, Ш.А. Ковьер, Е.П. Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул* (М., Наука, 1970).
- [10] H. Beckmann. *Sur. Sci.*, **3**, 314 (1965).
- [11] К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (М., Мир, 1991).
- [12] H.D. Fuchs, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **48**, 8172 (1993).
- [13] C.N.R. Rao. *Chemical Application of infrared spectroscopy* (Academic Press, N.Y., 1963).
- [14] Р.Ф. Витман, Н.А. Витовский, А.А. Лебедев, Т.В. Машовец, Л.В. Налбандян. *ФТП*, **24**, 45 (1990).
- [15] А.К. Пикаев. *Современная радиационная химия: Основные положения. Экспериментальная техника и методы* (М., Наука, 1985).
- [16] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, 1977).

Редактор Л.В. Шаронова



## **Influence of $\gamma$ -irradiation on porous silicon properties**

*E. V. Astrova, R. A. Vitman, V. V. Emtsev, A. A. Lebedev, D. S. Poloskin,  
A. D. Remenyuk, Yu. V. Rud'*

A. F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
194021 St.-Petersburg, Russia

$\gamma$ -irradiation dose dependence of photoluminescence and infrared absorption of porous silicon in different irradiation conditions is investigated. Nonmonotonous dependence of photoluminescence intensity on dose is explained by oxidation processes in porous silicon.

---