

## Динамика изменения фотолюминесценции пористого кремния после гамма-облучения

© М.А. Елистратова<sup>1</sup>, Д.С. Полоскин<sup>1</sup>, Д.Н. Горячев<sup>1</sup>, И.Б. Захарова<sup>2</sup>, О.М. Сресели<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт Петербург, Россия

E-mail: marina.elistratova@mail.ioffe.ru; Olga.Sreseli@mail.ioffe.ru

(Получена 21 декабря 2017 г. Принята к печати 25 декабря 2017 г.)

Представлены результаты исследования радиационной стабильности нанопористого кремния в условиях  $\gamma$ -облучения. Изменения, происходящие в структуре пористого кремния под действием  $\gamma$ -облучения, регистрировались с помощью спектров фотолюминесценции и фурье-спектров пропускания в инфракрасной области. Было показано, что помимо появления точечных дефектов и последующего окисления наблюдаются существенные отличия в поведении свойств пористого кремния по сравнению с объемным кремнием, обусловленные квантово-размерной природой нанопористого кремния.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46220.8807

### 1. Введение

Изучение влияния различного вида радиации на свойства нанопористого кремния (por-Si) началось в 1995–1998-е годы и продолжается до настоящего времени. Если в первые годы влияние  $\gamma$ -излучения на por-Si изучали в основном физики, то сейчас задача повышения радиационной стойкости становится важной и для производителей коммерческой микроэлектроники. Пористый кремний нашел применение не только как пассивный элемент КМОП-технологии (CMOS-технологии) и технологии интегральных схем, где изменения его физических свойств под действием  $\gamma$ -облучения не вносят заметных изменений в работу устройства, но и как активный (биосенсоры, элементы солнечных батарей, конденсаторы и др.). Такие устройства применяются в космической и военной промышленности, где подвергаются ионизирующему облучению [1].

Большинство авторов считают, что под действием  $\gamma$ -облучения возникают точечные дефекты (главным образом дефекты по Френкелю) [2]. Вероятность непосредственного взаимодействия  $\gamma$ -квантов с ядрами атомов мала. Обычно возникновение радиационных дефектов при  $\gamma$ -облучении связано с процессами, в которых образуются быстрые электроны. В области энергий  $\gamma$ -квантов  $< 5$  МэВ преобладает эффект Комптона и действие облучения  $\gamma$ -квантами близко к облучению электронами, при этой энергии облучения  $\gamma$ -квантами создает в кремнии лишь точечные дефекты [1]. Однако разные условия облучения — дозы, облучение в вакууме или на воздухе, в сухом кислороде или влажном — существенно затрудняют анализ литературных данных. Известно, что при  $\gamma$ -облучении в вакууме фотолюминесценция (ФЛ) por-Si падает с ростом дозы облучения [3], однако облучение в других условиях сопровождается энергичным окислением поверхности por-Si. Надо учитывать, что в сухом кислороде в процессе облучения

образуется озон, а во влажном — перекись водорода с последующим образованием синглетного кислорода, что существенно меняет скорость процесса окисления. Недостаточно ясным является вопрос о влиянии облучения и сопутствующего окисления на фотолюминесценцию этого материала. В различных работах [4,5] отмечается как увеличение, так и уменьшение интенсивности ФЛ; отмечались также различные изменения формы спектров ФЛ — смещение как в „красную“, так и в „голубую“ область.

При окислении люминесцирующего нанопористого кремния всегда надо иметь в виду исходное распределение кристаллитов по размерам. Известно, что por-Si, для которого характерна темно-красная ФЛ, состоит главным образом из кристаллитов размером  $> 2.5$  нм, при окислении они будут уменьшаться, при этом интенсивность ФЛ будет усиливаться, а ее максимум сдвигаться в коротковолновую сторону спектра. В то же время por-Si, обладающий яркой желто-оранжевой ФЛ, с более мелкими кристаллитами ( $< 2$  нм), при окислении будет терять самые маленькие кристаллиты из-за их полного окисления, распределение их по размерам будет сдвигаться в сторону больших величин, а максимум ФЛ соответственно сдвигаться в длинноволновую сторону с одновременным уменьшением интенсивности ФЛ. Это также осложняет интерпретацию данных по спектрам ФЛ.

Из общих соображений очевидно, что кинетика образования радиационных дефектов в объемном кристаллическом кремнии и в нанокристаллах должна быть различной [6–9]. Можно предположить, что эффекты объединения точечных дефектов в мелких нанокристаллах будут приводить к их разрушению и изменению, в частности, спектров ФЛ. Известно, что коэффициенты диффузии кремния через оксид и кислорода в кремнии велики, поэтому, принимая во внимание нанометровые масштабы кристаллитов и слоя оксида, можно также

ожидать, что изменения свойств облученного por-Si будут продолжаться значительное время после облучения.

В работе исследованы изменения спектров ФЛ и инфракрасного (ИК) поглощения люминесцирующего por-Si после  $\gamma$ -облучения различными дозами и с различной энергией квантов (различные источники  $\gamma$ -излучения), а также кинетика этих изменений в течение различных сроков после облучения.

## 2. Методика

В качестве объектов исследования выбраны образцы длительного хранения (состаренные), выдержанные на воздухе в течение нескольких лет. Такие образцы практически не обладают „быстрой“ ФЛ в синей области спектра, обычно обусловленной излучательной рекомбинацией через уровни дефектов на границе раздела por-Si и оксида кремния. Это позволяет считать оксид кремния на границе раздела с кристаллитами кремния стехиометрическим и без напряжений. С некоторых образцов оксид удалялся погружением в водный раствор плавиковой кислоты (1 : 3) на несколько секунд.

Облучение  $\gamma$ -квантами проводилось в широком диапазоне доз ( $10^5$ – $10^7$  Гр) с использованием источников  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$  (энергии квантов 0.66 и 1.33 МэВ соответственно).

Время-разрешенные спектры ФЛ измерялись в импульсном режиме (длина волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм, длительность импульса 8 нс) с использованием монохроматора МДР-2, фотоумножителя ФЭУ-79 и стробоскопического преобразователя напряжения В9-5. Регистрировалась как „быстрая“ ФЛ (в максимуме импульса возбуждения), так и „медленная“ ФЛ (квазистационарный режим) — при задержках  $\sim 1$  мкс и больше между приходом лазерного импульса и моментом регистрации импульса ФЛ. В ряде случаев была измерена стационарная ФЛ ( $\lambda_{\text{ex}} = 405$  нм).

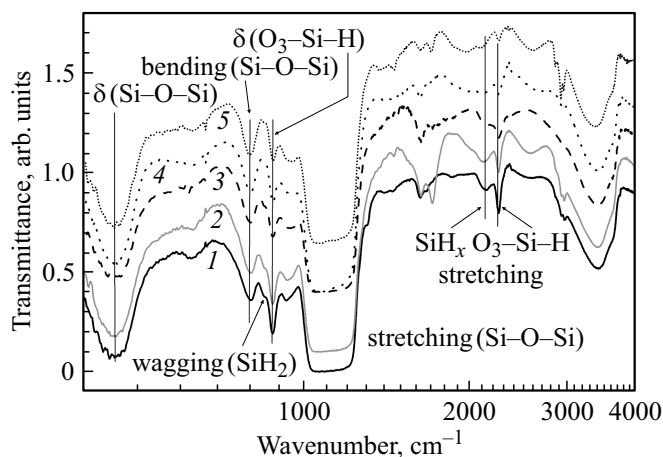
Спектры пропускания в инфракрасной области (ИК фурье-спектры) были измерены на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400s в области  $400$ – $4000$   $\text{cm}^{-1}$  с разрешением  $2$   $\text{cm}^{-1}$ .

Все измерения проведены при комнатной температуре.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Инфракрасные фурье-спектры пропускания

Инфракрасные спектры пропускания исходных состаренных образцов (рис. 1, кривая 1) характеризуются очень большим поглощением (пропускание падает практически до 0) в области  $1000$ – $1200$   $\text{cm}^{-1}$ . Этот интервал отражает главным образом колебания связей Si–O–Si (симметричные и асимметричные валентные (stretching) колебания), но в него входят и линии углеродных связей.



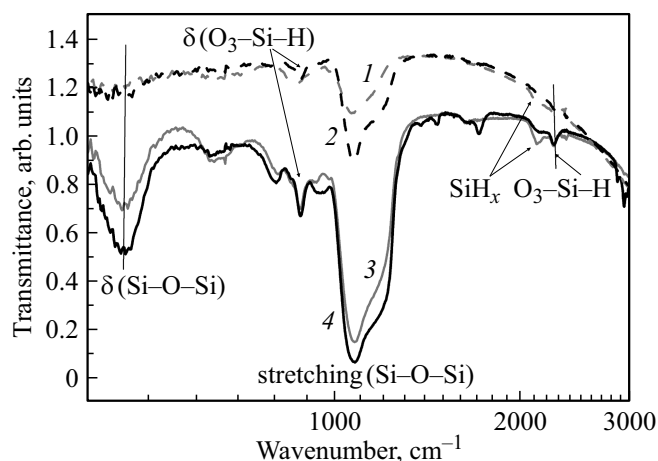
**Рис. 1.** Спектры ИК пропускания состаренных образцов: 1 — до облучения, 2 — после облучения дозой  $10^6$  Гр ( $^{137}\text{Cs}$ ), 3 — после облучения дозой  $2.5 \cdot 10^6$  Гр ( $^{137}\text{Cs}$ ), 4 — после непрерывного облучения в течении 3 месяцев дозой  $1.2 \cdot 10^7$  Гр ( $^{137}\text{Cs}$ ), 5 — то же, что 4, но после 8 месяцев хранения образца на воздухе.

Ярко выраженные полосы при  $\sim 450$  и  $\sim 800$   $\text{cm}^{-1}$  также являются следствием поглощения на колебаниях кислородных связей (деформационные и сжимающие (bending) валентные колебания).

Поглощение на связях общеизвестного водородного триплета SiH<sub>x</sub> в нанопористом кремнии при 2090, 2120, 2140  $\text{cm}^{-1}$  (SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>) со временем заменилось одной широкой полосой поглощения при  $\sim 2150$   $\text{cm}^{-1}$ ; и появилась более узкая и интенсивная полоса при 2250  $\text{cm}^{-1}$ , объясняющаяся обычно внедрением атомов кислорода в кремний, O<sub>3</sub>–SiH (oxygen-back-bonded SiH stretching (валентные) колебания), при этом самая сильная связь триплета (SiH) остается над атомами кислорода. Интенсивность второй линии в 2 раза больше интенсивности первой. Одновременно с полосой 2250  $\text{cm}^{-1}$  появляется длинноволновое поглощение на деформационных колебаниях O<sub>3</sub>–SiH при  $\sim 880$   $\text{cm}^{-1}$ .

Спектры ИК пропускания исходных состаренных образцов свидетельствуют об огромном количестве атомов кислорода на поверхности и в порах por-Si, хотя осталось и значительное количество атомов водорода — помимо связей SiH<sub>x</sub> четко видны линии CH<sub>2</sub> в области волновых чисел  $2850$ – $2970$   $\text{cm}^{-1}$  (симметричные и асимметричные моды метилена и метила — CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> соответственно). Это свидетельствует о частичном сохранении водородной пассивации por-Si.

Облучение с разными дозами  $\gamma$ -квантов и разными способами — непрерывно и с перерывами на измерения (рис. 1, кривые 2–4) — относительно слабо влияет на спектры ИК пропускания сильно окисленных образцов por-Si. Самое заметное изменение ИК спектров с увеличением дозы  $\gamma$ -облучения заключается в ослаблении линий, обусловленных водородными связями. Уменьшаются и расплываются водородные линии при 2150



**Рис. 2.** Спектры ИК пропускания обновленных в HF образцов. 1, 2 — травление в течение 1 с; 3, 4 — в течение 5 с. 1, 3 — до облучения; 2, 4 — после облучения дозой  $4 \cdot 10^6$  Гр ( $^{60}\text{Co}$ ).

и  $2250\text{ см}^{-1}$ , уменьшается интенсивность линии при  $880\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{O}_3\text{-SiH}$ ), пропадает слабая линия (плечо) при  $850\text{ см}^{-1}$  (весовые (wagging) колебания  $\text{SiH}_2$ ). Судить об изменении кислородных связей можно по полосам поглощения при  $450$  и  $800\text{ см}^{-1}$ . Надо отметить, что, несмотря на длительное хранение исходных образцов на воздухе и их окисление, интенсивность обеих полос увеличивается, хотя и незначительно.

Спектры ИК пропускания обновленных в растворе HF исходных образцов por-Si (рис. 2) проявляют те же тенденции после облучения — уменьшается количество водородных связей и усиливаются кислородные полосы. В спектрах обновленных образцов ярче видны изменения полосы, обусловленной колебаниями Si-O-Si. После облучения возрастает полоса при  $1080\text{ см}^{-1}$  в соответствии с данными [10,11], свидетельствующими о том, что новые атомы кислорода усиливают сигнал от асимметричных валентных колебаний Si-O-Si.

Таким образом, ИК спектры образцов por-Si, полученные до и после  $\gamma$ -облучения, свидетельствуют о следующем.

— Ослабляются линии, обусловленные поглощением на водородных связях.

— Во время и после облучения идут мощные окислительные процессы. При облучении в вакууме эти процессы отсутствуют, но на воздухе окисление поверхности por-Si продолжается. Облучение в атмосфере кислорода или на воздухе усиливает окислительные процессы, во-первых, из-за возникновения большого количества дефектов (оборванных связей) и, во-вторых, за счет образования при облучении сильных окислителей — озона, перекиси водорода и даже синглетного кислорода во влажном воздухе.

— Водородная пассивация поверхности por-Si заменяется кислородной, как и предполагалось в работе [12].

Эти эффекты в большей или меньшей степени присутствуют и в относительно свежих образцах, и в состаренных.

### 3.2. Фотолюминесценция

Значительно более интересными и разнообразными оказались результаты влияния  $\gamma$ -облучения на спектры ФЛ, особенно время-разрешенных, как это будет показано далее. Общее для всех этих изменений следующее.

— Во всех случаях различных условий облучения (разные длительность облучения, тип источника, атмосфера) в спектрах „быстрой“ ФЛ после облучения появляется коротковолновая полоса ( $400\text{--}500\text{ нм}$ ), обусловленная излучательными дефектами на границе раздела  $\text{SiO}_2\text{-por-Si}$ . Эта полоса служит индикатором степени окисления поверхности por-Si.

— Практически все спектры сдвигаются после облучения в длинноволновую область, независимо от условий, в которых происходит облучение.

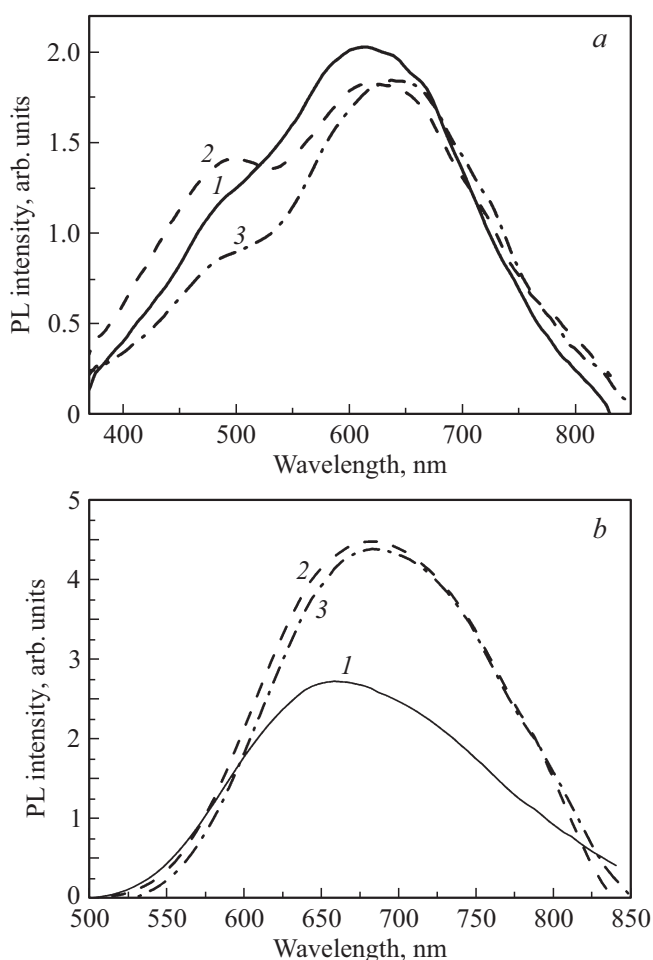
— Все спектры ФЛ продолжают изменяться после прекращения облучения в течение многих дней. Длительность этого периода зависит от дозы облучения.

Сдвиг спектров ФЛ por-Si в длинноволновую сторону может быть связан с двумя явлениями: во-первых, с уменьшением по каким-то причинам количества самых мелких кристаллитов и соответственно сдвигом распределения кристаллитов по размерам в сторону больших величин, во-вторых, возможна более эффективная пассивация крупных кристаллитов по сравнению с мелкими, когда отношение безызлучательной поверхностной рекомбинации к объемной становится больше для мелких кристаллитов.

При  $\gamma$ -облучении por-Si возможны оба процесса. Прежде всего можно предположить, что при облучении возникает такое количество дефектов, что происходит разрушение мелких кристаллитов. В присутствии кислорода возможно окисление кристаллитов до полного их исчезновения, ускоренное наличием большого количества оборванных связей.

Второй процесс — усиление пассивации крупных кристаллитов, также вызывающий сдвиг максимума спектра в длинноволновую сторону, более вероятен в присутствии кислорода. Оба этих процесса характерны только для нанопористого кремния и не наблюдаются в объемном кремнии.

Интенсивность ФЛ меняется как сразу после облучения, так и в течение некоторого времени после облучения. На рис. 3, а показаны время-разрешенные спектры ФЛ облученного образца (доза  $2.5 \cdot 10^6$  Гр,  $^{137}\text{Cs}$ ) до облучения, после и через 17 дней после облучения. Видно, что после облучения в спектре „быстрой“ ФЛ появляется плечо в области  $400\text{--}500\text{ нм}$ , свидетельствующее об окислении образца. Максимум кривой „медленной“ ФЛ после облучения сдвинулся в длинноволновую сторону на  $20\text{ нм}$  (рис. 3, б). Спектры, измеренные через 17 дней после облучения, продолжают



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции (PL) облученного образца (доза  $2.5 \cdot 10^6$  Гр,  $^{137}\text{Cs}$ ): *a* — „быстрая“, *b* — „медленная“ фотолюминесценция. 1 - до облучения, 2 — после облучения, 3 — через 17 дней после облучения.

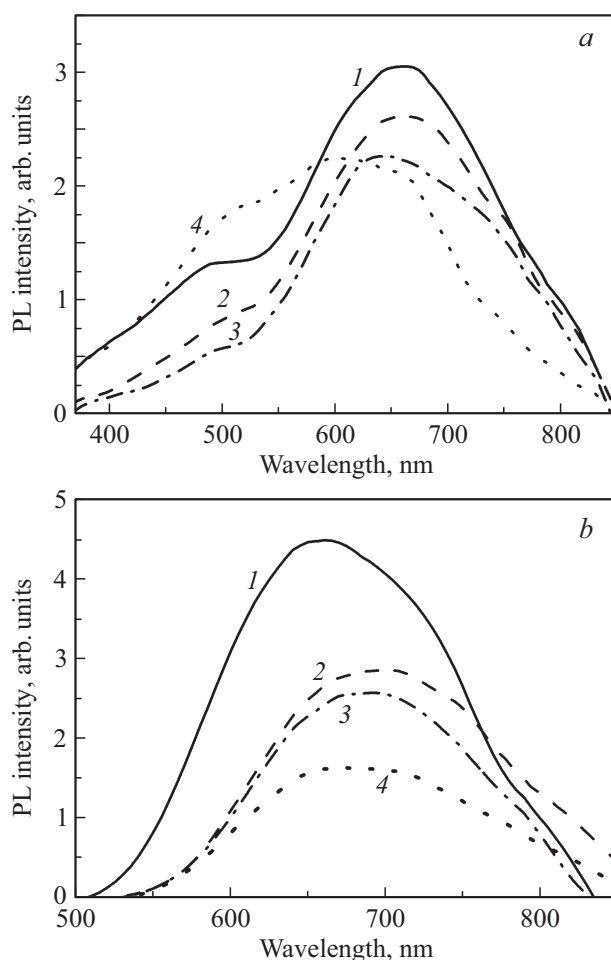
показывать увеличение окисления и сдвиг спектра „медленной“ ФЛ в длинноволновую сторону. Интенсивность ФЛ также изменяется — после облучения ( $^{137}\text{Cs}$ ) она возрастает.

После очень большой дозы облучения ( $1.2 \cdot 10^7$  Гр,  $^{137}\text{Cs}$ ) интенсивность как „быстрой“, так и „медленной“ ФЛ падает (рис. 4, *a* и *b*, кривые 2). Максимум „медленной“ ФЛ сдвигается в длинноволновую сторону на 30 нм. Поскольку интенсивность „быстрой“ коротковолновой ФЛ упала также, то этот сдвиг можно однозначно приписать разрушению кристаллитов при облучении. ФЛ, измеренная через неделю после облучения (кривые 3 на рис. 4, *a* и *b*), продолжала падать; более того, и через 8 месяцев изменения спектров продолжались (кривые 4). „Медленная“ ФЛ продолжала падать, а в спектре „быстрой“ появилось коротковолновое плечо. Это означает, что в течение всего времени окисление образца не прекращается, судя по всему, благодаря большому количеству точечных дефектов, введенных при облучении. Кривая 5 на рис. 1, показывающая

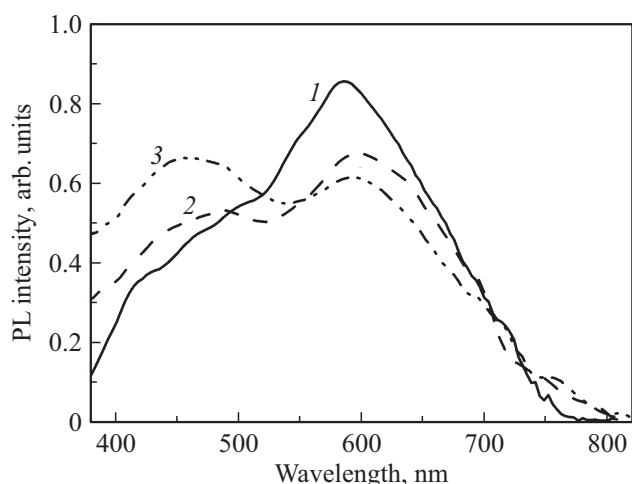
состояние поверхности облученного образца через 8 месяцев, подтверждает эти изменения.

Эти данные свидетельствуют об отсутствии радиационной стабильности por-Si при столь больших дозах облучения и об отличии свойств нанопористых образцов от свойств объемного кремния. Можно предположить, что квантово-размерный эффект и огромная внутренняя поверхность por-Si усиливают воздействие  $\gamma$ -облучения на свойства образцов.

При сравнительно малых дозах облучения ( $\sim 10^5$  Гр) не наблюдается значительных изменений в спектрах ФЛ. Возможно, существует некоторая пороговая доза, начиная с которой можно наблюдать эффект облучения в количественных изменениях спектров. В ранних работах (см. [13]) были приведены результаты изменений спектров ФЛ образцов после облучения дозами  $10^2$ – $10^3$  Гр, однако авторы использовали кванты с очень большой энергией — 2.5 и 25 МэВ, а как мы показали в [14], величина  $\gamma$ -кванта влияет на изменения свойств por-Si. Чем больше квант облучения, тем больше дефектов



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции (PL) образца после большой дозы облучения ( $1.2 \cdot 10^7$  Гр,  $^{137}\text{Cs}$ ): *a* — „быстрая“, *b* — „медленная“ фотолюминесценция. 1 — до облучения, 2 — после облучения, 3 — через 8 дней, 4 — через 8 месяцев после облучения.



**Рис. 5.** Спектры „быстрой“ фотолюминесценции (PL) облученного образца ( $2.3 \cdot 10^6$  Гр,  $^{60}\text{Co}$ ). 1 — до облучения, 2 — после облучения, 3 — через 20 дней после облучения.

создается при равных дозах и тем раньше начинаются изменения свойств пор-Si. При достаточной энергии  $\gamma$ -кванта происходит смещение атома в межузельное пространство с образованием дефекта Френкеля. Процесс продолжается, пока энергия кванта не окажется ниже энергии смещения атома. Таким образом, чем выше энергия кванта, тем больше дефектов создается при равных дозах.

На рис. 5 показаны спектры ФЛ образца, облученного источником  $^{60}\text{Co}$  с дозой  $2.3 \cdot 10^6$  Гр. Снижение ФЛ через 20 дней после облучения связано с большим количеством дефектов, которые окислились настолько, что в спектрах доминирующим пиком становится голубой.

#### 4. Заключение

Основными особенностями влияния  $\gamma$ -облучения на свойства пор-Si по сравнению с его же воздействием на объемный кремний являются: разрушение самых мелких нанокристаллитов, либо прямо под действием введенных облучением дефектов, либо благодаря полному окислению нанокристаллитов до  $\text{SiO}_2$ ; продолжение изменений свойств пор-Si в течение длительного времени после облучения в зависимости от величины дозы; показано также, что помимо общих тенденций влияния  $\gamma$ -облучения (появление точечных дефектов и последующее их окисление) на природу происходящих процессов влияют: условия проведения эксперимента, тип источника и многие другие факторы, которые в совокупности могут приводить к снижению ФЛ, и к росту ее, а также к тому и другому по очереди в процессе хранения на воздухе. Это необходимо учитывать при конструировании интегральных схем, в том числе и на стадии лабораторных испытаний этих схем.

#### Список литературы

- [1] А.И. Белоус, В.А. Солодуха, С.В. Шведов. *Космическая электроника* (М., Техносфера, 2015) гл. 9.
- [2] G. Lindström. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., Sect. A, **512** (1), 30 (2003).
- [3] Е.В. Астрова, Р.Ф. Витман, В.В. Емцев, А.Д. Ременюк, А.А. Лебедев, Д.С. Полоскин, Ю.В. Рудь. ФТП, **30** (3) 507 (1996).
- [4] J.S. Fu, J.C. Mao, E. Wu, Y.Q. Jia, B.R. Zhang, L.Z. Zhang, Y.H. Zhang. Appl. Phys. Lett., **63** (13), 1830 (1993).
- [5] L.Z. Zhang, B.Q. Zong, B.R. Zhang, Z.H. Xu, J.Q. Li, G.G. Qin. J. Phys: Condens. Matter, **7** (3), 697 (1995).
- [6] Н.Н. Герасименко, Д.И. Смирнов. *Нано- и микросистемная техника*, **9**, 12 (2008).
- [7] T.R. Oldham, F.B. McLean. IEEE Trans. Nucl. Phys., **50** (3) 483 (2003).
- [8] P.S. Bhave, V.N. Bhoraskar. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., Sect. B, **127**, 383 (1997).
- [9] Ф.П. Коршунов, Г.В. Гатальский, Г.М. Иванов. *Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах* (Минск, Наука и техника, 1978) гл. 9.
- [10] P. Li, G. Wang, Y. Ma, F. Fang. Phys. Rev. B, **58** (7), 4057 (1998).
- [11] D. Xu, L. Sun, H. Li, L. Zhang, G. Guo, X. Zhao, L. Gui. New J. Chem., **27** (2), 300 (2003).
- [12] М.А. Елистратова, Н.М. Романов, Д.Н. Горячев, И.Б. Захарова, О.М. Сресели. ФТП, **51** (4), 507 (2017).
- [13] Д.И. Биленко, Д.В. Терин, О.Я. Белобровая, И.В. Галушка, Э.А. Жаркова, В.П. Полянская, В.И. Сидоров, И.Т. Ягудин. *Нано-и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы и перспективы* (Саратов, Техно-Декор, 2016) с. 15.
- [14] М.А. Елистратова, И.В. Захарова, Д.С. Полоскин, О.М. Сресели. *Mater. 11th Int. Conf. Porous Semiconductors: Science and Technology*, *PSST-2018* (La Grande Motte, France, 2018) p. 109.

#### Dynamics of the changes in the photoluminescence of porous silicon after gamma irradiation

M.A. Elistratova<sup>1</sup>, D.S. Poloskin<sup>1</sup>, D.N. Goryachev<sup>1</sup>, I.B. Zakharova<sup>2</sup>, O.M. Sreseli<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Radiation stability of the nanoporous silicon under gamma irradiation was investigated. Changes in the properties of porous silicon under gamma irradiation were registered by measurements of photoluminescence spectra and Fourier transmission spectra in the IR region. Besides the appearance of point defects and their subsequent oxidation, the significant differences were shown to be in the behavior of the porous silicon properties in comparison with that of bulk silicon apparently due to the quantum size nature of nanoporous silicon.