

©1995 г.

ДЕГРАДАЦИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ ^{60}Co

*Е.В.Астрова, В.В.Емцев, А.А.Лебедев, Д.И.Полоскин,
А.Д.Ременюк, Ю.В.Рудь, В.Е.Харцьев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 6 февраля 1995 г. Принята к печати 9 февраля 1995 г.)

Сделаны две серии экспериментов. В первой серии готовый пористый кремний подвергнут γ -облучению ^{60}Co до дозы $\sim 10^{20}$ см $^{-2}$. В результате интенсивность фотолюминесценции уменьшилась в ~ 50 раз, хотя максимум полосы практически не сместился. Во второй серии монокристаллический кремний облучался до той же дозы, а затем на нем изготавливался пористый кремний. Интенсивность и спектры этих образцов не отличались от обычных. Рассматриваются возможные механизмы деградации.

Большой интерес к люминесценции пористого кремния (ПК) возник в 1990 г. после публикации Канхама [1]. Физический механизм эффективной фотолюминесценции (ФЛ) ПК в видимой области спектра до сих пор остается дискуссионным, несмотря на многочисленные исследования. В первой же статье [1] Канхам объяснил видимую ФЛ ПК расширением запрещенной зоны кремния из-за квантово-размерных эффектов в тонких (с диаметром порядка 30–50 Å) «столбиках» или «нитях», которые могут образовываться при электрохимическом травлении монокристаллического кремния. Несколько позже появилась гипотеза, которая объясняет люминесценцию ПК образованием на его поверхности химических соедединений типа силоксена $\text{Si}_6\text{H}_3\text{O}_6$ или других сложных соединений [2]. Существует и промежуточная модель излучательной рекомбинации через поверхностные состояния монокристаллов кремния [3,4].

К настоящему времени исследованы многие особенности ФЛ ПК. В частности, исследована поляризация излучения [5], температурное гашение [6] и тонкая структура спектров ФЛ [7,8]. Однако воздействие проникающего излучения на спектры ФЛ ПК исследовано пока еще слабо. В частности, в работе [9] показано, что при γ -облучении наблюдалось увеличение интенсивности ФЛ ПК. Цель данной работы — изучение влияния больших доз D γ -облучения на спектры ФЛ ПК.

Образцы и методы измерения

В процессе изучения влияния γ -излучения на спектры ФЛ ПК были сделаны две серии экспериментов:

1. ПК создавался до облучения γ -квантами.

2. ПК создавался после облучения γ -квантами. В обеих сериях были контрольные образцы.

Облучение γ -квантами производилось на воздухе при комнатной температуре от источника ^{60}Co с интенсивностью $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Доза γ -излучения составляла $(1 \pm 0.1) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$.

Как показали предварительные исследования, при такой дозе γ -облучения время жизни неравновесных носителей заряда в монокристаллическом кремнии падает до $\ll 0.01 \text{ мкм}$ [10,11], т. е. более чем в 250 раз. (Контрольные образцы хранились на воздухе при комнатной температуре).

Для исследования влияния γ -излучения на интенсивность и спектры ФЛ были выбраны готовые образцы ПК с высокой и равномерной по площади интенсивностью ФЛ, полученные по описанной ранее технологии [5,6]. Образцы были расколоты на две части каждый, одна часть была облучена, а другая не облучалась и была использована в качестве контрольной.

Во второй серии экспериментов образцы исходного p -кремния с удельным сопротивлением $2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ были облучены в тех же условиях. В результате их сопротивление возросло до $8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Слои ПК были получены путем электрохимического травления по той же технологии, что и образцы группы 1.

Измерение спектров стационарной ФЛ производилось при возбуждении ПК излучением аргонового лазера с энергией фотонов 2.708 эВ и мощностью $1\text{--}50 \text{ мВт/см}^2$ при комнатной температуре. При предварительных измерениях ФЛ изменение фокусировки лазерного луча и сканирование по поверхности образцов не влияло на спектры и интенсивность ФЛ, т. е. образцы были достаточно однородными и все различие между облученными и контрольными образцами можно считать обусловленным облучением. Спектры ФЛ регистрировались с помощью монохроматора МДР-3 с дифракционной решеткой 600 штр/мм и ФЭУ-62 в качестве приемника излучения.

Результаты измерений

В первой серии спектры контрольных образцов имели типичный для ФЛ ПК вид с максимумом при $\sim 1.9 \text{ эВ}$ и полушириной $\sim 0.35 \text{ эВ}$. Эти спектры для контрольных образцов не изменились в результате хранения в течение времени, пока остальные образцы подвергались γ -облучению ($\sim 9 \cdot 10^6 \text{ с}$). Со спектрами γ -облученных образцов произошли существенные изменения: 1) интенсивность ФЛ в максимуме упала примерно в 50 раз, хотя энергетическое положение максимумов практически не изменилось; 2) спектры уширились в 2–3 раза в обе стороны от максимума (рис. 1). Отсутствие зависимости положения спектральной полосы ФЛ ПК от дозы показывает, что свойства центров излучения практически не изменяются под действием проникающего излучения.

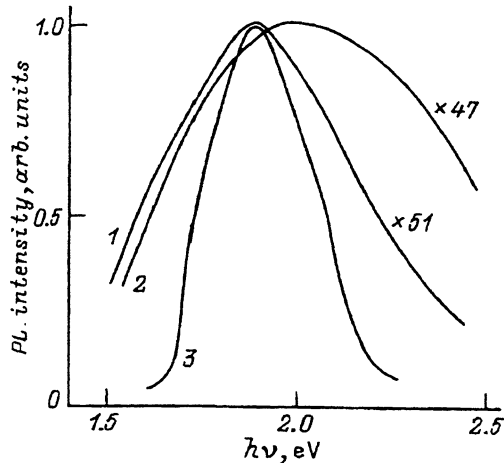


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции γ -облученного пористого кремния (1, 2) и контрольного пористого кремния (3).

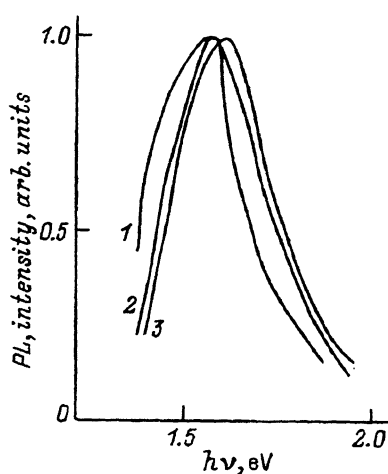


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции пористого кремния, созданного на γ -облученном кремнии (1, 2), и контрольного образца (3).

Попытки восстановить уровень интенсивности I ФЛ в облученных образцах ПК посредством краткой (5 с) выдержки в спиртовом растворе плавиковой кислоты ($\sim 50\%$) не увенчались успехом и привели к полному разрушению слоя ПК. Этот эффект связан, возможно, с накоплением механических напряжений при γ -облучении слоя ПК.

Во второй серии экспериментов были исследованы спектральные зависимости интенсивности ФЛ I слоев ПК, полученных на пластинах p -кремния, которые были до этого облучены с той же дозой $\sim 10^{20}$ см $^{-2}$. Спектральные зависимости ФЛ для этого случая показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, полуширина полос ФЛ сравнительно невелика и не отличается от контрольного спектра. Интенсивность ФЛ по площади предварительно облученных образцов значительно менее однородна по сравнению с необлученными контрольными пластинами и в отдельных точках отличается почти на порядок.

Обсуждение результатов

Уменьшение интенсивности ФЛ после γ -облучения ПК может быть связано как с образованием весьма эффективного канала безызлучательной рекомбинации в наноразмерных кремниевых кристаллитах, так и с деструкцией излучающих центров. Как было сказано выше, при такой дозе облучения время жизни носителей заряда в кремнии уменьшается во много раз [10,11] и соответственно уменьшается концентрация свободных носителей заряда в разрешенных зонах. Если ФЛ происходит через локальные центры внутри нанокристаллов, то ее интенсивность также будет уменьшаться, если только центры люминесценции не имеют аномально большие сечения захвата носителей заряда.

Однако падение интенсивности ФЛ ПК из-за образования во время облучения эффективного канала безызлучательной рекомбинации плохо согласуется с тем фактом, что интенсивность излучения из ПК,

который был изготовлен после γ -облучения исходного кремния, была примерно такой же, как и в контрольных образцах, которые не подвергались никакому воздействию проникающего излучения. В то же время можно ожидать, что в предварительно облученном кремнии сохраняется тот же эффективный канал безызлучательной рекомбинации и интенсивность ФЛ должна быть примерно такой же, как и в ПК после γ -облучения. Существует, правда, предположение, что при электрохимическом травлении растворяются в первую очередь дефектные места, характеризующиеся низким временем жизни носителей заряда, и таким образом среднее время жизни становится больше.

Другой возможной причиной уменьшения интенсивности ФЛ является деструкция люминесцирующей субстанции на поверхности кремния в процессе γ -облучения. В то же время предварительное облучение кремния до создания этой субстанции практически не влияет на ее образование на поверхности ПК в процессе формирования люминесцирующего слоя, так как дефекты, возникающие в кремнии при облучении, не влияют на его химические свойства.

Отрицательное влияние проникающего излучения на люминесцентные свойства сцинтилляционных счетчиков хорошо известны: в некоторых случаях заметное ухудшение их свойств наблюдается уже после облучения с дозой $\sim 10^{11}$ см⁻² [12].

Сделанное нами для сравнения облучение люминесцирующих красок гамма-лучами ⁶⁰Со при дозах $\sim 10^{19}$ см⁻² приводило к уменьшению интенсивности излучения в несколько раз.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Государственной программы «Наноструктуры в физике».

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] H.D. Fucks, M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, A. Breitschwerdt, P. Deak, M. Cardona Phys. Rev., **148**, 8172 (1993).
- [3] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov, V. Gavrilenko. Mat. Res. Soc. Spring Meeting (San Francisco, 1993).
- [4] F. Koch. Mat. Res. Soc. Spring Meeting (San Francisco, 1993).
- [5] А.Н. Старухин, А.А. Лебедев, Б.С. Разбирин, Л.М. Капитонова. Письма ЖТФ, **18**, 60 (1992).
- [6] Л.М. Капитонова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **19**, 33 (1993).
- [7] R. Rosenbauer, F. Namavar, G.B. Amisola, F.A. Otter, J.M. Galligan. Appl. Phys. Lett., **62**, 2408 (1993).
- [8] Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **20**, 33 (1994).
- [9] J.C.Fu, J.C. Mao, E. Wu, Y. Q. Jia, B.R. Zhang, L.Z.Zhang, G.G. Kin, G.S. Wui, Y.H. Zhang. Appl. Phys. Lett., **63**, 1930 (1993).
- [10] Л.С. Берман, Б.И. Пульнер, А.Д. Ременюк, В.Б. Шуман. ФТП, **13**, 2007 (1979).
- [11] А.С. Зубрилов, С.В. Ковешников. Препринт № 1342, ФТИ (Л., 1989).
- [12] М.Н. Медведев. Сцинтилляционные детекторы (М., Атомиздат, 1977).

Редактор В.В. Чалдышев

Photoluminescence degradation of porous silicon exposed to γ -irradiation of ^{60}Co

E.V. Astrova, V.V. Emtsev, A.A. Lebedev, D.S. Poloskin, A.D. Remenyuk, Yu.V. Rud', V.E. Khartsiev

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

Two series of experiments have been carried out. In the first series, porous silicon was exposed to γ -rays of ^{60}Co up to dose of 10^{20} cm^{-2} . As a result, the photoluminescence intensity decreased by 50 times, though the band maximum virtually was not shifted. In the second series, a silicon wafer was irradiated up to the same dose and the porous silicon was prepared of it. Intensities and photoluminescence spectra of the latter samples did not differ from non-irradiated porous silicon. Possible mechanisms of degradation were discussed.
