

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

© В.П.Шантарович, И.Б.Кевдина, Ю.А.Новиков\*,  
В.К.Джейн\*\*, А.Гупта\*\*

Институт химической физики Российской академии наук,  
117977 Москва, Россия

\* Институт общей физики Российской академии наук,  
117942 Москва, Россия

\*\* Лаборатория физики твердого тела, Лакнау Род,  
110054 Дели, Индия

(Поступила в Редакцию 30 октября 1995 г.)

В окончательной редакции 15 мая 1996 г.)

Методом аннигиляции позитронов при комбинировании результатов измерения времени жизни и угловой корреляции аннигиляционного излучения получены сведения о количестве и размере пор пористого кремния на поликристаллической подложке. Показано, что распределение пор по размерам имеет максимум порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  при радиусах примерно  $7 \text{ \AA}$ . Распределение имеет асимметричный характер и вытянуто в сторону больших радиусов. Впервые получено также угловое распределение аннигиляции позитрония в порах кремния.

Пористый кремний, полученный анодированием монокристаллов кремния в кислых растворах HF, вызывает значительный интерес исследователей из-за развитой удельной поверхности и специфической микрокристаллической структуры  $[1-3]$ . В последние годы этот материал стал предметом пристального внимания не только в фундаментальных физических исследованиях, но и в технологии производства электронных схем  $[4]$  и испускающих свет устройств  $[5]$ . Структура и свойства пористого кремния весьма зависят от условий приготовления материала (режимы анодирования, термообработки). Поэтому возникает вопрос об использовании различных методов исследования «свободного объема», в частности метода аннигиляции позитронов  $[6-9]$ , для изучения структуры и свойств пористого кремния.

Как известно, позитроны и позитроний (связанная система позитрон-электрон) захватываются элементарными свободными объемами вещества, и аннигиляционные характеристики (времена жизни позитронов  $\tau_i$  и интенсивности соответствующих компонент  $I_i$  во временном распределении аннигиляционного излучения) зависят от количества и размера элементарных свободных объемов.

Измерение времени жизни позитронов уже использовалось в опытах с пористым кремнием. Данные весьма различны, что можно объяснить различной подготовкой образцов. Так, в  $[10]$  испанская группа

исследовала кремний, диаметр пор в котором имел разброс в пределах 2–10 нм, а толщина пористого слоя составляла 15–50 мкм. В процессе анодирования, ведущего к образованию пористого слоя, аннигиляционные характеристики менялись. Причем тип изменений зависел от условий анодирования и удельного сопротивления образцов. Наиболее долгоживущая компонента  $\tau_3 = 2.8$  ns ( $I_3 = 2.2$  %) менялась слабо. Зато промежуточная компонента  $\tau_2 = 400$ –600 ps изменяла интенсивность в пределах от 4 до 30 %.

Применение методики моноэнергетических позитронных пучков, когда выделяется аннигиляция только в пористом слое, а поры очищаются вакуумированием, изменяло аннигиляционные характеристики [11]. Были выявлены четыре компонента  $\tau_i$ ,  $I_i$  ( $i = 1$ –4), причем время жизни долгоживущей  $\tau_L$  бралось как среднее из значений  $\tau_3$  и  $\tau_4$  и составляло более 20 ps при суммарной интенсивности  $I_L = I_3 + I_4 \cong 6$  %. Авторы [11] наблюдали сильные изменения этих характеристик (в особенности  $I_L$ ) с ростом температуры образцов.

Однако эти эффекты мы не будем обсуждать в данной работе, так как наши исследования проводились при комнатной температуре. Из сказанного видно, что характеристика образцов достаточно сложна и во многом зависит от условий эксперимента.

Мы исследовали образцы в естественных условиях (без вакуумирования). Впервые дополнительно к измерениям времени жизни позитронов для пористых образцов кремния применили методику угловой корреляции аннигиляционного излучения [6–8]. Специальный методический подход [9] позволил отсеять аннигиляцию в матрице образца и получить угловое распределение аннигиляции позитрония в поре, отражающее (за вычетом вклада от аннигиляции синглетного позитрония) импульсное распределение валентных электронов на границе поры, где происходит аннигиляция. Проведена также соответствующая корректировка спектров времени жизни позитронов на аннигиляцию в подложке с целью получения структурных характеристик пористого слоя.

## 1. Экспериментальная часть

Измерения времени жизни позитронов выполнены на спектрометре фирмы ORTEC с разрешением (полная ширина пика мгновенных совпадений на полувысоте) 230 ps с источником  $^{22}\text{Na}$  активностью около  $20 \mu\text{Ci}$  и вкладом от аннигиляции в материале оболочки источника (майлар) 20 %. Суммарная статистика для каждой кривой (пористый кремний на монокристаллической подложке и сама подложка) составляла  $10^6$  импульсов. Широко распространённая программа POSITRONFIT [12] использовалась для разложения спектров на три компонента ( $\tau_i$ ,  $I_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ ), а также для введения поправок на фон случайных совпадений, функцию разрешения и аннигиляцию в материале источника.

Угловые измерения аннигиляционного излучения позитронов выполнены на автоматизированном спектрометре с угловым разрешением 0.5 mrad. В пике углового распределения набиралось каждый раз не менее  $10^6$  совпадений. Особенность модификации измерений для слоистых образцов состояла во введении поправки в счет совпадений на

положение подвижного детектора и в вычитании (с соответствующим весом) из суммарной кривой угловой корреляции в слоистом образце углового распределения аннигиляции в монокристаллической подложке с ориентацией (100). Таким образом, получалось распределение в слое [9].

Данные обоих методов дополняли друг друга. Толщина пористого слоя составляла 20–25  $\mu\text{m}$ . Плотность материала уменьшалась из-за наличия пор и достигала 70–80 % от плотности монокристаллического кремния.

## 2. Результаты экспериментов и обсуждение

В то время как для монокристаллического кремния временное распределение аннигиляционного излучения состояло фактически из одной компоненты со временем  $\tau_1 = 230 \text{ ps}$  (интенсивность 100 %), для пористого кремния на монокристаллической подложке мы нашли три компоненты:  $\tau_1 = 0.232 \pm 0.001 \text{ ns}$ ,  $I_1 = 96.6 \pm 0.5 \%$ ,  $\tau_2 = 0.69 \pm 0.08 \text{ ns}$ ,  $I_2 = 3.14 \pm 0.45 \%$  и  $\tau_3 = 7.1 \pm 1.6 \text{ ns}$ ,  $I_3 = 0.26 \pm 0.04 \%$ .

Последняя компонента достаточно длинна, чтобы связать ее с позитронием. В случае  $\tau_2$ ,  $I_2$  к аннигиляции локализованных в дефектах позитронов примешивается, видимо, аннигиляция позитрония в объемах сравнительно малого размера. Однозначное разделение этих составляющих при данной статистике и временном разрешении не представляется возможным. Поэтому оценки придется вести, принимая тот или иной крайний случай: чисто позитронная или чисто позитрониевая природа  $I_2$ .

Далее, существуют известные оценки связи времени жизни позитрона (позитрония) и размера поры [13–15]. По этим расчетам указанным временам жизни позитрония соответствуют эффективные радиусы полостей  $R_2 = 2.5\text{--}3 \text{ \AA}$  и  $R_3 = 5\text{--}7 \text{ \AA}$ .

Интенсивности соответствующих компонент времени жизни связаны непосредственно с количеством элементарных свободных объемов  $N_2$  и  $N_3$ . Например, из кинетических уравнений захвата позитрония и позитронов в дефекты [16] в предположении, что  $I_2$  связано с локализованными позитронами, следует, что

$$I_2 = (1 - Q)\nu_+ / (\lambda_f + \nu_+ - \lambda_2), \quad I_3 = 3Q\nu_{Ps} / 4(\lambda_f^+ + \nu_{Ps} - \lambda_3), \quad (1)$$

где  $Q$  — доля позитронов, образующих позитроний в данном материале,  $\nu_{Ps}$  и  $\nu_+$  — скорости захвата позитрония и позитронов дефектами соответственно. Скорости аннигиляции  $\lambda_2 = 1/\tau_2$ ,  $\lambda_3 = 1/\tau_3$  и являются обратными величинами по отношению к соответствующим временам жизни позитрона и позитрония в дефектах. В отличие от химических превращений позитрония скорость  $\lambda_3$  обусловлена столкновениями атома позитрония со стенками поры. Этот процесс носит название pick-off-аннигиляции.

Скорость захвата позитрония в формуле (1)

$$\nu_{Ps} = (\lambda_f^+ - \lambda_3)(4I_3/3) / (Q - 4I_3/3), \quad (2)$$

а скорость аннигиляции свободных позитронов

$$\lambda_f^+ = (I'/\tau' + I_2/\tau_2 + I_3/\tau_3) / (I' + I_2 + I_3), \quad (3)$$

где  $I' = I_1 - I_3/3$  и  $\tau' = \tau_1 + [\tau_1 + \tau_3/(\lambda_s^0 \tau_3 + 1)]I_3/3I'$  и времена жизни выражены в наносекундах. Здесь  $\lambda_s^0$  — скорость распада синглетного позитрония.

Параметр  $Q$  весьма неопределен, ибо может быть напрямую связан с аннигиляционными характеристиками лишь в случае некоторых предположений. Так, в случае, предполагающем быстрый захват всех позитронов дефектами и существование некоторого количества нелокализованного позитрония, в уравнении (2)

$$Q - (4/3)I_3 = I_1 - I_3/3 = I'$$

и обозначает долю нелокализованного позитрония. Тогда

$$\nu_{Ps} = (\lambda_f^+ - \lambda_3)(4I_3/3)/I'. \quad (4)$$

Наоборот, в случае полного захвата позитрония и существования некоторого количества нелокализованных позитронов

$$I_1 - I_3/3 = (1 - Q) - I_2 = I' \quad (5)$$

и обозначает долю нелокализованных позитронов. Из (1) можно тогда оценить скорость захвата позитронов

$$\nu_+ = (\lambda_f^+ - \lambda_2)I_2/[(1 - Q) - I_2] = (\lambda_f^+ - \lambda_2)I_2/I'. \quad (6)$$

Кроме того,

$$\nu_+ = 4\pi D_+ R_2 N_2, \quad \nu_{Ps} = 4\pi D_{Ps} R_3 N_3. \quad (7)$$

Для нахождения количества дефектов  $N_2$  и  $N_3$  необходимо знать также коэффициенты диффузии позитронов  $D_+$  и позитрония  $D_{Ps}$ . По данным Брандта и др. [9,17],  $D_+$  для Cu, Al и Si оказывается в пределах от 0.2 до 5  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Для позитрония данных о коэффициенте диффузии очень мало. В кристаллическом льду он составляет  $0.17 \pm 0.09 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Переход же к аморфным веществам уменьшает  $D_{Ps}$  до  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  [18]. Для оценок по формуле (7) принято  $D_+ = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$  и  $D_{Ps} = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Обратимся теперь к спектру угловой корреляции аннигиляционного излучения в нашем слоистом образце. В нем содержатся минимум четыре компоненты: аннигиляция свободных (нелокализованных) позитронов в материале подложки ( $I_{cr}^+$ ), свободные позитроны (позитроний) в остане пористого слоя ( $I_{bulk}^+$ ), локализованные позитроны пористого слоя ( $I_{por}^+$ ), локализованный позитроний в порах пористого слоя ( $I_{por}^{Ps}$ ).

Как отмечалось, компонента  $I_2$  носит сложный характер и связана как с  $I_{por}^{Ps}$ , так и с  $I_{por}^+$ . Компонента  $I_3$  временного спектра связана только с  $I_{por}^{Ps}$  углового спектра. Пренебрегая вкладом  $I_{por}^+$  локализованных позитронов в  $I_2$ , а также считая, что весь позитроний локализован, можно записать долю позитронов, аннигилирующих свободно, в виде

$$I_{cr}^+ + I_{por}^+ = 1 - (8/3)(I_2 + I_3) = \kappa. \quad (8)$$

Удвоенный множитель  $4/3$  в формуле (8) возникает из-за известного соотношения между количеством синглетного и триплетного позитрония, а также из-за того обстоятельства, что во временном эксперименте пористый образец служил лишь одной из обкладок источника. Второй обкладкой был монокристалл кремния.

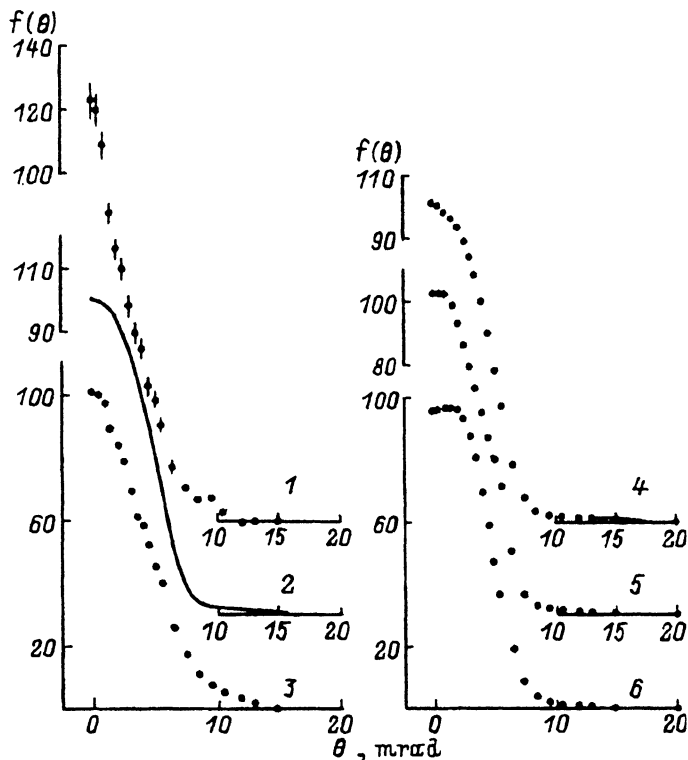
Тогда используя комбинацию временных и угловых измерений, можно получить угловое распределение от аннигиляции позитрония в порах кремния, определяемое столкновительной аннигиляцией и аннигиляцией синглетного позитрония,

$$f(\theta) = \text{Si}(\text{por}) = [C_1(\theta) - \kappa C_2(\theta)] / (1 - \kappa). \quad (9)$$

Здесь  $C_1(\theta)$  обозначает кривую углового распределения аннигиляционного излучения в комплексном слоистом образце, состоящем из пористого слоя на монокристаллической подложке Si(100), а  $C_2(\theta)$  отражает распределение аннигиляционного излучения в подложке. Тем самым характеризуется импульсное распределение валентных электронов в порах кремния. В самом деле, угол  $\theta$  связан с импульсом  $P$  соотношением  $\theta = P/mc$ , где  $m$  — масса электрона и  $c$  — скорость света. Более точный анализ требует, конечно, вычтения вклада синглетного позитрония (определяемого соотношением  $1/3$ ). Распределение  $\text{Si}(\text{por})$  показано точками на рисунке (кривая 1). При этом предположено также, что угловые распределения аннигиляции позитронов в подложке  $I_{\text{cr}}^+$  и в остве пористого слоя  $I_{\text{por}}^+$  имеют одинаковую форму.

Как видно, распределение  $\text{Si}(\text{por})$  имеет меньшую ширину, чем распределение для аморфизованного кремния (кривая 3 на рисунке), полученное нами ранее [9]. Это обусловлено, по-видимому, как свойствами материала и спецификой столкновительной аннигиляции позитрония, так и присутствием синглетного позитрония. Оно отличается также и от расчетного распределения для поликристаллического кремния (сплошная кривая 2), полученного суммированием с одинаковым весом распределений для трех возможных ориентаций монокристалла: (111), (110), (100) (кривые 4-6 соответственно).

Оценим теперь размеры и количество свободных объемов, ощущаемых позитронием в пористом кремнии. По известным нам характеристикам плотность пористого слоя  $\rho_{\text{por}}$  составляла 70-80% от плотности монокристалла ( $\rho_{\text{cr}} = 2.33 \text{ g/cm}^3$ ), а массовый коэффициент ослабления пучка позитронов, зависящий от типа источника, для  $^{22}\text{Na}$  составляет  $41 \text{ cm}^2/\text{g}$  [9,17]. Тогда длина поглощения позитронов в веществе  $l = 1/\xi\rho_{\text{por}} = 150 \mu\text{m}$ . Здесь  $\xi$  обозначает массовый коэффициент поглощения позитронов. Для толщины пористого слоя  $d = 25 \mu\text{m}$  доля поглощенных позитронов составит  $\beta = 1 - \exp(-d/l) \cong 0.16$ . Значит, в пористом слое аннигилирует 16% позитронов, попавших в образец. С учетом полученного нами значения  $1 - \kappa = 9.1\%$  это означает, что примерно 56.9% всех позитронов в пористой системе дают долгоживущую компоненту. Из них примерно 4.4% дают наиболее долгоживущую компоненту  $I_3$ . На промежуточную компоненту приходится соответственно 52.5%. Как уже говорилось, она имеет, по-видимому, сложную природу. Для оценки ощущаемых позитронием свободных объемов допустим сначала случай, когда с позитронием связана лишь  $I_3$ , а  $I_2$  образуется локализованными позитронами. Тогда, используя формулы (1)-(7), можно получить, что в данном материале скорости



Угловое распределение аннигиляции позитрония в порах кремния (1) (Si(por), см. формулу (9)), определяемое так называемой пик-офф-аннигиляцией и аннигиляцией синглетного позитрония.

Для сравнения показаны распределения в аморфном кремнии [9] (3) и расчетное распределение для поликристаллического кремния (2), полученное суммированием с одинаковым весом распределений для разных ориентаций кристалла: 4 — (111), 5 — (110), 6 — (100).

захвата  $\nu_{Ps} = 0.336 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  и  $\nu_+ = 1.38 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Соответственно, учитывая приведенные выше значения коэффициентов диффузии и радиусы ловушек, по формулам (7) находим

$$N_{Ps} = N'' = R'' \nu_{Ps} / 12.6 \cdot 10^{-4} = 0.376 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3},$$

$$N_+ = N' = 0.2 R' \nu_+ / 12.6 = 1.83 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}.$$

Отсюда легко найти, что суммарный ощущаемый позитронием свободный объем в системе не превышает  $0.54 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$  в одном кубическом сантиметре (или 0.54%). Если предположить теперь, что и вторая компонента ( $I_2$ ) целиком связана с позитронием (в сумме 56.9%), то суммарный свободный объем, ощущаемый в данном случае позитронной методикой, окажется не более 7%. По нашим же данным плотность пористого слоя на 20–30% меньше плотности монокристалла. Это означает, что истинное распределение дефектов по размерам включает в себя еще дефекты с радиусом более  $7 \text{ \AA}$ , которых, однако, меньше, и они соответственно удалены друг от друга на расстояние, большее длины

диффузии позитрония, т. е. порядка  $100 \text{ \AA}$ . Сравнение последних чисел показывает, что распределение  $N(R)$  имеет асимметричный характер с максимумом в районе  $N = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $R \cong 7 \text{ \AA}$  и вытянуто в сторону больших радиусов.

В дальнейшем полезную информацию представило бы получение аннигиляционных характеристик пористых слоев кремния, полученных в разных технологических условиях, а также учет вклада синглетного позитрония в угловое распределение аннигиляции в пористом слое.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-03-08325).

### Список литературы

- [1] V. Labunov, V. Bondarenko, L. Glinenko, F. Dorofeev, L. Tabulina. *Thin Solid Films* **137**, 123 (1986).
- [2] A.G. Cullis, L.T. Ganham. *Nature* **353**, 335 (1991).
- [3] V.K. Jain, Gupta Amita, Kumar Adarsh, G.K. Singhal, Kumar Vikram. *Pure and Appl. Opt.* **3**, 225 (1994).
- [4] S. Konaka, M. Tabe, T. Sakai. *Appl. Phys. Lett.* **41**, 86 (1982).
- [5] L.T. Cauham. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [6] *Positrons in Solids. Topics in Current Physics / Ed. P. Hautojarvi. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. N.Y. (1979). V. 12.*
- [7] V.I. Goldanskii, V.P. Shantarovich. In: *Physics of the 20th Century. History and Outlook. Mir. M. (1987). Ch 2. P. 143.*
- [8] *Positron Annihilation. Proc. of the 9th Int. Conf. on Positron Annihilation. Material Science Forum. (1992). V. 105-110. P. 1-3.*
- [9] V.I. Goldanskii, Yu.A. Novikov, A.V. Rakov, V.P. Shantarovich. *Struct. Chem.* **2**, 343 (1991).
- [10] R.M. de la Cruz, R. Pareja. In: *Positron Annihilation / Ed. L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, D. Segers. World Scientific. Singapore (1989). P. 702.*
- [11] R. Suzuki, T. Mikado, H. Ohgaki, M. Chiwaki, T. Yamazaki. *Phys. Rev.* **B49**, 24, 17484 (1994).
- [12] P. Kirkegaard, N.G. Pedersen, M. Eldrup. *A Data Processing System for Positron Annihilation on Mainframe and Personal Computers. Risoe-M-2740.*
- [13] В.П. Шантарович, Ю.П. Ямпольский, И.В. Кевдина. *Химия высоких энергий.* **28**, 1, 41 (1994).
- [14] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood. *Chem Phys.* **63**, 1, 51 (1981).
- [15] H. Nakanishi, Y.C. Jean, E.G. Smith, T.C. Sandreczki. *J. Polym. Sc. Pt B: Polym. Phys.* **27**, 1419 (1989).
- [16] A.V. Goldanskii, V.A. Onischuk, V.P. Shantarovich. *Phys. Stat. Sol. (a)* **102**, 559 (1987).
- [17] W. Brandt, R. Paulin. *Phys. Rev.* **B15**, 2511 (1977).
- [18] M. Eldrup, A. Vehanen, P.J. Shultz, K.G. Lynn. *Phys. Rev.* **B32**, 7048 (1985).