

# КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДЕГІ ЗАТТАРДЫҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК: 539.21:539.12.04

## Влияние электронного облучения на спектр фотолюминесценции пористого кремния

### Influence of the electronic irradiation on spectrum photoluminescence porous silicon

Алиев Б.А.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (Bahodir.Aliev@kaznu.kz)*

Мақалада 2 МэВ энергиялы және  $10^{14}$ – $10^{17}$  см<sup>-2</sup> дозалы электрондық сәулеленудің кеуек кремнийдің ИҚ-спектрлеріне және фотолюминесценция (ФЛ) спектріне әсері қарастырылған. Сәулелендіруге кеуек кремнийдің жаңа және бір жыл бұрын дайындалған үлгілері ұшырады. Нәтижесінде жаңа дайындалған үлгілер тез бұзылуға бейім екені байқалды.

In present work explored influence electronic irradiation with energy 2 MeV and dose  $10^{14}$ – $10^{17}$  cm<sup>-2</sup> on spectrum photoluminescence (FL) and IR-spectrums porous silicon (PS). The irradiation were subjected to as the prepared sample PS, so and sample, prepared year back. It is noted that most powerfully the photoluminescence degrades sample moreover, than fine film PC that more degradates. Increase the dose more than  $10^{15}$  cm<sup>-2</sup> bring about reduction of the intensities FL and under  $D = 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> her (its) extinguish in 4 times. Radiacia-steadfast turned out to be the sample of long keeping from thick layers PC, under  $D = 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> FL decreased only on 20 %.

#### Введение

Пористый кремний является перспективным материалом микро-, нано- и оптоэлектроники. Его свойства на протяжении последнего десятилетия активно исследуются более чем в 40 странах мира, а объем научных публикаций достигает 500 статей в год. На крупных международных конференциях обсуждаются уникальные свойства этого материала и возможности его применения в приборах различного назначения.

Широкое использование монокристаллов кремния в устройствах электроники стало настолько привычным, что мало кто задается вопросом, почему именно кремнию из всех полупроводников отдается предпочтение при создании электронных приборов. Ведущее положение кремния связано с широким набором положительных свойств, многих из которых нет у других полупроводниковых материалов. Кремний как химический элемент широко распространен в природе, и его содержание в земной коре составляет 29,5 %. Он технологичен, инертен в обычных условиях, выдерживает высокие температуры, сопровождающие процесс изготовления приборов и интегральных схем. Для создания диэлектрических слоев нет необходимости специально искать диэлектрические материалы — собственный окисел SiO<sub>2</sub>, формируемый на кремнии при высоких температурах в окислительной среде, прекрасно выполняет изолирующие и маскирующие функции. В кристаллической решетке атомы кремния занимают только 25 % объема, в результате чего материал имеет малую плотность (2,32 г/см<sup>3</sup>, для Ge 5,35 г/см<sup>3</sup>) и допускает сильное легирование элементами III и V групп. Каждый введенный в кристалл кремния атом III или V группы добавляет один носитель заряда с положительным знаком (дырку) или один электрон соответственно. Концентрация носителей заряда в результате

этого может изменяться в широких пределах — от  $10^{10}$  до  $10^{21}$   $\text{см}^{-3}$ . Высокие значения коэффициентов диффузии легирующих элементов в кремнии позволяют формировать локальные области микронных и субмикронных размеров с дырочным (*p*-Si) или электронным (*n*-Si) типом проводимости, совокупность которых и составляет основу любой интегральной схемы или полупроводникового прибора. Производство кремниевых монокристаллов превышает 3000 тонн в год. Однако монокристаллический кремний имеет и недостатки. Один из них связан с относительно невысокой подвижностью носителей заряда (для электронов  $1500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , дырок  $600 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ), что ограничивает быстродействие приборов. Для этих целей применяют другой полупроводник — арсенид галлия GaAs, у которого подвижность электронов при комнатной температуре  $8500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , а при температуре кипения жидкого азота (77 К) —  $250\,000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Результатом этого стало появление нового технологического направления, получившего название арсенид-галлиевой микроэлектроники. Другой недостаток монокристаллического кремния заключается в том, что его нельзя использовать для создания светоизлучающих приборов. Светоизлучающие структуры широкого спектрального диапазона изготавливают на основе других полупроводников (GaAs, GaP, GaN, ZnS, ZnSe и др.), однако решение этой задачи в перспективе все же возможно в рамках кремниевой технологии. В настоящее время существует два подхода к этой проблеме. Один из них состоит в легировании кремния редкоземельными элементами (Er, Eu, Gd), в результате чего такой модифицированный кремний обладает излучающими свойствами в инфракрасном диапазоне. Другой подход заключается в формировании на поверхности или в объеме диэлектрических материалов (например,  $\text{SiO}_2$ ) кремниевых кристаллов нанометровых размеров ( $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ). На рисунке 1 видно, что кремний существует в нескольких структурных модификациях. Все эти материалы имеют различные физические свойства, разные области применения, хорошо совместимы и, взаимно дополняя друг друга, обеспечивают широкие возможности кремниевой технологии. Каждый из семейства кремниевых «братьев» достоин отдельного рассмотрения, однако перейдем к описанию самого загадочного из них — кремния с пористой структурой.



Рис. 1. Семейство кремния и области применения материалов

Открытие светоизлучающих свойств пористого кремния (ПК) вызвало к нему большой интерес как к перспективному материалу оптоэлектроники. В настоящее время исследователи много внимания уделяют изменению интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) ПК под действием непрерывного и импульсного электронного облучения. Значительно менее изучены последствия облучения поверхности пористого кремния электронами. При этом влияние электронов на светоизлучающие свойства ПК представляется в литературе только качественно, так как отсутствует информация о зависимости интенсивности ФЛ от дозы и энергии электронов для ПК различного типа проводимости, уровня легирования и условий формирования. Несмотря на богатый экспериментальный материал, до сих пор

не удалось разработать общую теорию, описывающую как механизм, так и кинетику изменения интенсивности ФЛ ПК при различных типах воздействия.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию воздействия радиации на структурные и люминесцентные свойства пористого кремния. В работе [1] исследовано влияние облучения электронами с энергией 2 МэВ и дозами  $10^{16}$ – $10^{17}$  см<sup>-2</sup> на тип проводимости и удельное сопротивление ПК и отмечена возможность генерации таких же дефектов, как в монокристалле кремния. В [2, 3] ПК подвергали электронному облучению с энергией 20 кэВ и показано увеличение после облучения количества кислородных групп, тогда как водородные группы уменьшились.

#### *Методика эксперимента*

В работе исследовались слои ПК, сформированные на поверхности монокристаллических пластин кремния *p*-типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см, ориентацией (100), полированные с двух сторон. Для формирования ПК использовался процесс электрохимического анодирования в модифицированном электролите в смеси HF:окисленный спирт в соотношении 1:1,5. Используемый в данной работе электролит позволяет получать фотолюминесцентный ПК при низкой плотности тока порядка 0,1 мА/см<sup>2</sup>, при этом формируется однородный слой ПК. Используемые для облучения пленки были сформированы при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> и времени анодизации от 10 с до 30 мин. Максимальная толщина слоя пористого кремния составила порядка 20 мкм.

Электронное облучение проводилось при комнатной температуре на линейном ускорителе «Электроник ЭЛУ-4» с энергией электронов 2 МэВ при плотности тока 1 мкА/см<sup>2</sup> и дозами облучения  $10^{14}$ ,  $10^{15}$  и  $10^{16}$  э/см<sup>2</sup>. Температура образцов ПК во время облучения не превышала 30 °С. Во время облучения образцы заворачивались в алюминиевую фольгу. Облучению подвергались как свежеприготовленные образцы ПК, так и образцы, приготовленные год назад.

Измерение ФЛ проводилось при комнатной температуре на установке КСВУ-23 с использованием в качестве источника излучения импульсного лазера ИЛГИ-503 на молекулярном азоте, работающего в квазинепрерывном режиме на длине волны 337 нм. Состав пористого кремния определялся из спектров инфракрасного поглощения, измеренных на Фурье-спектрометре FTIR-1700 Palmer-Elmer в области 400–4000 см<sup>-1</sup>.

В данной работе влияние радиации исследовалось на образцах двух типов — сразу после изготовления и после длительного хранения на воздухе. Это связано с тем, что ПК может взаимодействовать с кислородом в процессе хранения на воздухе [4], что приводит к постепенной замене Si–H связей на поверхностях нанокристаллов кремния на Si–O связи. Это сопровождается вначале уменьшением люминесценции, но после длительного хранения восстановлением и стабилизацией люминесцентных свойств.

#### *Спектр ФЛ*

Вначале рассмотрим ФЛ свежеприготовленных образцов ПК, сформированных при разном времени анодирования (от 10 с до 25 мин), приводящем к различию толщины и пористости ПК. Спектры ФЛ ПК до облучения приведены на рисунке 2.

С увеличением толщины слоя ПК интенсивность ФЛ увеличивается с незначительным (порядка 5 нм) смещением пика ФЛ в коротковолновую область спектра. Размер нанокристаллитов свежеприготовленных образцов ПК, рассчитанный по методу выделения составляющих спектра ФЛ, составил 3,8 нм.

После облучения дозой  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> положение максимума в спектре ФЛ практически не изменилось. Интенсивность пика ФЛ для образцов, сформированных при временах анодирования 10, 30 с, 2 мин и 25 мин, падает соответственно на 30, 20, 10 и 5 % по сравнению с кривыми до облучения. То есть чем меньше толщина ПК, тем сильнее гашение ФЛ. Это указывает на участие вторичного поверхностно-активного фактора, сопровождающего процесс облучения. Выдержка на воздухе приводит к быстрому восстановлению интенсивности ФЛ облученных образцов ПК.

Облучение дозой более  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> дает значительное снижение интенсивности ФЛ свежеприготовленного ПК (рис. 3). Положение максимума в спектре ФЛ при этом практически не меняется.

В образцах ПК длительного хранения водород отсутствует. Максимум интенсивности ФЛ образцов длительного хранения находится на длине волны 660 нм. Сдвиг максимума ФЛ в длинноволновую область после долгого хранения, видимо, связан с окислением более крупных кристаллитов, приводящим к уменьшению размеров кремниевой «сердцевинки», и их вовлечением в ФЛ. Пористый

кремний длительного хранения оказался более радиационно стойким. ФЛ образцов ПК длительного хранения после облучения дозой  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  уменьшается лишь на 20 %.

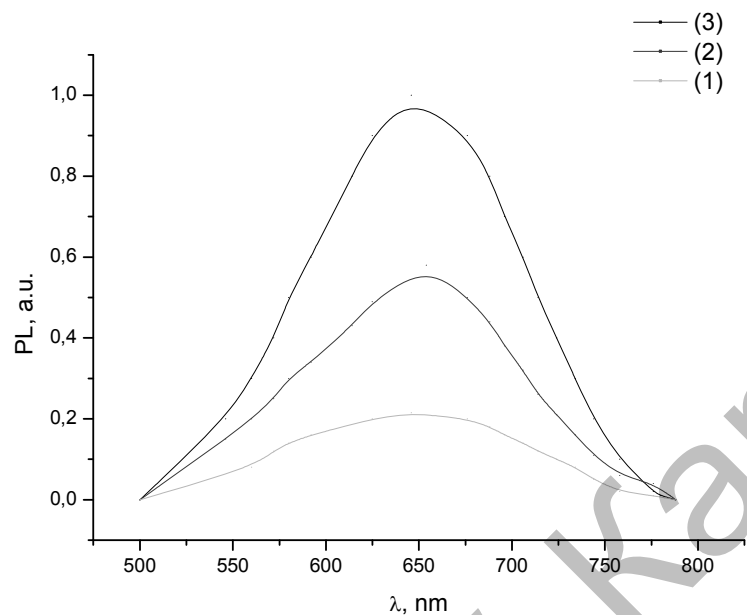


Рис. 2. Спектр ФЛ ПК до облучения для тонких образцов ПК, сформированных за: 1 — 10 с; 2 — 30 с; 3 — 25 мин

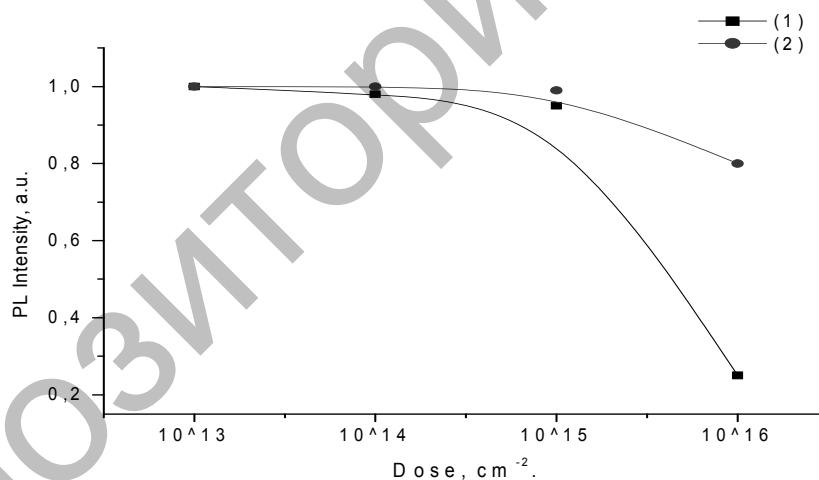


Рис. 3. Влияние дозы облучения на интенсивность ФЛ свежеприготовленного ПК (1) и длительного хранения (2)

#### Заключение

Таким образом, при электронном облучении на воздухе наиболее сильно деградирует фотолюминесценция свежеприготовленных образцов. Увеличение дозы более  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  сопровождается резким снижением интенсивности ФЛ, причем чем тоньше пленка ПК, тем сильнее деградация, и при  $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$  ее интенсивность уменьшается в 4 раза. Но при этом возможно существенное влияние образующегося в процессе облучения на воздухе озона.

Более радиационно стойкими оказались образцы длительного хранения, в которых водорода практически нет. Кислородная пассивация способствует увеличению радиационной стойкости ПК. Доза электронного облучения  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  уменьшает интенсивность ФЛ до 20 %.

## References

1. Zimin S.P., Zimin D.S., Ryabkin Yu., Bragin A.N. Electron Irradiation Influence on Porous Silicon Electrical Parameters // Phys. Stat. Sol. (a). — 2000. — Vol. 182. — P. 221.
2. Kostishko B.M., Guseva M.B. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. — 1999. — № 7/8. — P. 9—14.
3. St. Borin et al. // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 93. — № 8. — P. 1—4.
4. Kashkarov P.K. Unusual properties of porous silica // Soros' Educational Journal. — 2001. — № 1. — P. 102—107.

УДК: 539.21:539.12.04

**Внутреннее трение в облученных твердых полимерах****Internal friction in irradiated hard polymer**

Алиев Б.А.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (Bahodir.Aliev@kaznu.kz)*

Мақалада электрондық сәулелену кезіндегі құрылымдық өзгерісті ішкі үйкеліс әдісімен зерттеу мүмкіндігі келтірілген. Бұл әдістің көп ақпарат беретіндігі көрсетілген және қатты полимерлердегі деструкция және түзілу процестерінің талдауларының басқа әдістерімен салыстыру жүргізілген.

In work is presented possibility of the study of the structured change electronic irradiation by method of internal friction. It is shown informatization given method and is undertaking comparisons with the other methods of the analysis of the processes destruction and cross-linking in hard polymer.

*Введение*

Под внутренним трением (ВТ) в твердых телах понимается не вязкость, как в газах и жидкостях, а рассеяние упругой энергии механических колебаний, вызванное локальными атомными, тепловыми и магнитными перестройками в микрообъемах вещества. ВТ проявляется в виде нарушений закона Гука при очень малых деформациях ( $10^{-7}$ – $10^{-4}$ ), которые приводят к двум типам потерь энергии: релаксационным и гистерезисным. Механические свойства твердых полимеров сильно зависят от условий испытания: скорости приложения нагрузки, температуры, величины деформации. При этом полимер может обнаруживать признаки стеклообразного хрупкого твердого тела, высокоэластичного каучука или вязкой жидкости, в зависимости от интервала температур или продолжительности действия силы при испытаниях. Полимеры обычно характеризуются термином «вязкоупругие материалы», подчеркивающим их промежуточное положение между вязкими жидкостями и упругими твердыми телами. При низких температурах или высоких частотах измерения полимер может быть стеклообразным материалом с модулем Юнга  $10^9$ – $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> и будет разрушаться или переходить в пластическое состояние при деформации более 5 %. При высоких температурах и низких частотах тот же полимер может быть каучукоподобным материалом с модулем  $10^6$ – $10^7$  Н/м<sup>2</sup>, причем он может накапливать большие удлинения (около 100 %) без остаточной деформации. При еще больших температурах при действии силы создаются необратимые деформации, и полимер ведет себя как высоковязкая жидкость.

Свободные радикалы, образующиеся в полимерных композитных материалах под действием ионизирующего излучения, рекомбинируют, а также участвуют в реакциях, приводящих к деструкции и сшиванию макромолекул в различных областях полимерного материала. Такие материалы не являются простой геометрической суммой их составляющих, включающих полимерное связующее, полимерный или неорганический наполнитель и другие возможные компоненты. Интенсивное межмолекулярное взаимодействие между составляющими открытой системы приводит к существенно неаддитивным структурным изменениям.

В свою очередь, структурные изменения, вызванные облучением, приводят к изменениям характеристик структурно-фазовых переходов, происходящих в различных областях полимерного компо-