

Вплив радіаційного опромінення на властивості наноструктур поруватого кремнію

І.Б. Оленич*, Л.С. Монастирський, О.С. Дзендзелюк

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 31.08.2015; у відредагованій формі – 02.10.2015; опубліковано online 24.12.2015)

У роботі досліджено вплив іонізуючого випромінювання ізотопу радію ^{226}Ra на електричні та фотолюмінесцентні властивості наноструктур поруватого кремнію. Внаслідок радіаційної обробки зареєстровано зменшення електричного опору експериментальних зразків в режимі змінного струму і трансформацію смуги люмінесцентного випромінювання. Вивчено температурні залежності електропровідності та струму деполяризації в температурному діапазоні 80-325 К. Проаналізовано вплив радіаційного опромінення на енергетичний розподіл локалізованих електронних станів у структурах на основі поруватого кремнію. Отримані результати розширюють перспективу застосування поруватого кремнію для сенсорів радіації.

Ключові слова: Поруватий кремній, Радіаційне випромінювання, Електропровідність, Термостимульована деполяризація, Фотолюмінесценція.

PACS numbers: 73.63. – b, 78.55.Mb

1. ВСТУП

Інтенсивний розвиток нового напрямку в електроніці пов'язаний з реалізацією принципово нових ефектів в нанорозмірних матеріалах. Методи отримання наноструктур, в основному, є добре відомими, різноплановими і постійно удосконалюються. Основна увага на даному етапі наукових та технологічних досліджень приділяється питанням цілеспрямованої модифікації властивостей наносистем, а також, забезпеченню їх часової стабільності. Для цього переважно використовують впровадження в нанокристали легуючої домішки [1-3] або контрольовану зміну молекулярного покриття їх поверхні [4-6].

Радіаційні методи впливу, переконливо продемонстрували свою ефективність в дослідженнях, які відносяться до модифікації властивостей матеріалів. Радіаційні впливи можуть викликати в матеріалах зміни, які, з одного боку, необхідно враховувати при створенні та експлуатації наноструктур, а з іншого – їх можна цілеспрямовано використовувати в нанотехнологіях.

Зручним модельним об'єктом для дослідження широкого спектру оптичних і електрофізичних властивостей наноструктурованих матеріалів є поруватий кремній (ПК) завдяки доступності одержання і можливості змінювати його структурні властивості [7, 8]. Технологія формування ПК полягає у витравлюванні в монокристалі дрібних порожнин, у результаті чого товщина стінок між порами може мати розміри декількох нанометрів, що зумовлює появу нових властивостей матеріалу, зокрема, інтенсивної видимої фотолюмінесценції (ФЛ) [9, 10]. Можливість інтеграції у високорозвинену кремнієву технологію робить ПК привабливим матеріалом для побудови комбінованих оптико- і мікроелектронних схем з високим рівнем інтеграції.

Особливий науковий і практичний інтерес для створення радіаційно-стійких приладів викликає дослідження радіаційних властивостей кремнієвих наносистем. Радіаційний вплив (а саме іонна ім-

плантація) використовувався як етап технології виготовлення поруватих шарів, або для введення в ПК заданих домішок [11, 12]. У роботах [13-17] досліджувався вплив іонного, електронного та гамма-опромінення на структурні і люмінесцентні властивості ПК. Детальне вивчення особливостей радіаційної модифікації електричних та оптичних параметрів ПК розширює перспективу використання напівпровідникових наносистем для створення нових типів детекторів іонізуючого випромінювання.

Тому мета роботи полягала у дослідженні впливу радіаційного опромінення на електронний транспорт, нерівноважні та релаксаційні процеси в наноструктурах ПК.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальні зразки ПК виготовлялись методом електрохімічного анодування пластин монокристалічного кремнію товщиною 400 мкм, електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см, кристаліграфічної орієнтації (100) в етанольному розчині фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. Густина анодного струму і час травлення складали відповідно 30 мА/см² та 10 хвилин. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі *n*-Si носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК [7, 18], робоча поверхня пластини опромінювалась білим світлом (лампю розжарення потужністю 500 Вт) впродовж всього процесу електрохімічного травлення. Отримані структури розділялись на зразки площею ≈ 1 см². На поверхню поруватого шару були нанесені термовакуумним методом срібні контакти товщиною 0.5 мкм на відстані близько 5 мм один від одного, як це показано на вставці рис. 1.

У ході експериментальних досліджень впливу іонізуючого β - та γ -випромінювання на властивості наносистем ПК джерелом радіації слугував ізотоп радію ^{226}Ra з інтенсивністю випромінювання 0.1 мКі.

* iolenych@gmail.com

В результаті розпаду ізоотпу ^{226}Ra найбільш імовірним (3,28 %) є випромінювання γ -променів з енергією 0,18621 МеВ. Енергія β -випромінювання становить 0,16816 МеВ. Експериментальні зразки ПК розміщувались на віддалі 60 см від радіоактивного джерела. Доза поглинутої радіації визначалась тривалістю опромінення.

Дослідження частотних залежностей електричного опору структур ПК проводилось за допомогою L, C, R вимірювача E7-20 за кімнатних температур в частотному діапазоні 25 Гц-1 МГц.

У випадку дослідження температурних залежностей електропровідності та струму термостимульованої деполяризації (ТСД) експериментальні зразки розміщувались у кріостаті, де підтримувався вакуум 10^{-3} мм. рт. ст. Вимірювання проводились за умов лінійного нагріву зразків від температури 80 К до 325 К з швидкістю 0.1 К/с. Напряга поляризації складала $U = 5$ В, електричний струм вимірювався електрометром В7-30.

Люмінесцентні властивості ПК до і після радіаційного опромінення досліджувались за допомогою флюорометра Solar CM2203. ФЛ збуджувалась УФ випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 330$ нм зі сторони поруватого шару і вимірювалась на повітрі за кімнатних температур.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вивчення частотних залежностей електричного опору ПК виявило зменшення опору на декілька порядків із збільшенням частоти тестуючого сигналу від 25 Гц до 1 МГц (див. рис. 1). Слід зазначити, що максимальна зміна електропровідності ПК спостерігалась у низькочастотному діапазоні. Зазвичай, низькочастотну дисперсію пов'язують з транспортом носіїв заряду через границі нанокристалів ПК [19].

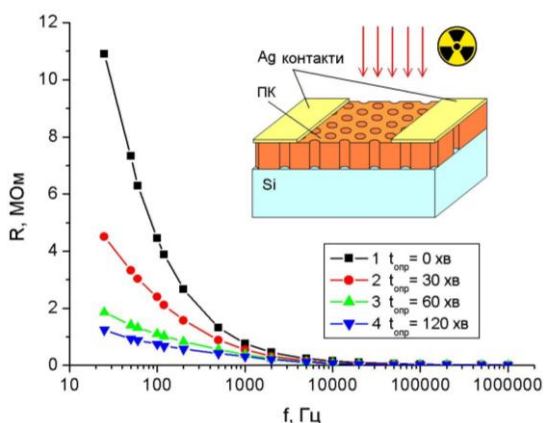


Рис. 1 – Частотні залежності електричного опору неопроміненого зразка ПК (1) і опроміненого ізоотпу радію ^{226}Ra впродовж 30 хв (2), 60 хв (3), 120 хв (4). На вставці: схематичне зображення експериментальних зразків ПК

Внаслідок одночасної дії β - та γ -випромінювання ізоотпу радію ^{226}Ra спостерігалось зменшення опору ПК із збільшенням тривалості опромінення і, відповідно, поглинутої дози радіації. Причому зменшення опору спостерігалось у більшій мірі на низьких частотах впродовж перших 30 хв опромінення. Такий характер залежності може бути зумовлений утво-

ренням радіаційних дефектів в тонкій оксидній плівці, яка міститься на поверхні нанокристалів ПК [10, 18], що призводить до утворення в ній вбудованого заряду і збільшення електропровідності поруватого шару. Утворенні в заборонені зоні енергетичні рівні також можуть бути задіяні в процесі перенесення зарядів через поверхневу плівку оксиду кремнію.

Дослідження нерівноважних ефектів та процесів релаксації заряду в системі нанокристалів ПК здійснювалось методами термоактиваційної та фотолюмінесцентної спектроскопії. При напрузі поляризації 5 В спостерігалось монотонне збільшення струму через поруватий шар з ростом температури (рис. 2). Крім того, під впливом радіації було зареєстровано збільшення провідності ПК при наближенні до кімнатних температур.

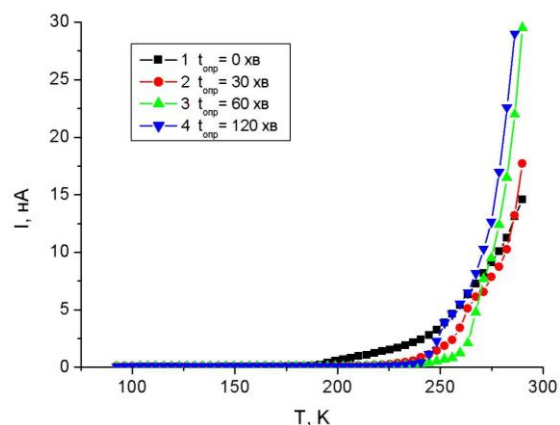


Рис. 2 – Температурні залежності електропровідності неопроміненого зразка ПК (1) і опроміненого ізоотпу радію ^{226}Ra впродовж 30 хв (2), 60 хв (3), 120 хв (4) при напрузі 5 В

За експоненціальним характером температурної залежності електропровідності можна ідентифікувати термоактиваційний механізм перенесення заряду в ПК. Радіаційне опромінення експериментальних зразків зумовлювало збільшення енергії активації електропровідності в температурному діапазоні 220-280 К. Смуга наростання струму в температурній області 250-270 К у випадку радіаційно-модифікованого ПК може бути пов'язана з термостимульованими з рівнів захоплення електронами.

Невпорядковані системи, до яких належить ПК, характеризуються квазінеперервним (згідно розподілу Гауса) енергетичним розподілом рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду. Для визначення енергії активації електрично активних дефектів у шарах ПК були проведені вимірювання струмів ТСД.

Експериментально отримані температурні залежності струму деполяризації ПК показані на рис. 3а. Спектрам ТСД ПК властива емісія зарядів у разі термостимулювання від азотних температур з максимумом при температурі близько 120 К і широка смуга наростання струму в температурному діапазоні 260-275 К. Під впливом іонізуючого випромінювання спостерігалось зменшення струму ТСД в згаданих максимумах і поява додаткового піку в температурній області 180-190 К, що може бути пов'язано з утворенням радіаційних дефектів.

Складний спектр ТСД дає змогу виявити в ПК

рівні захоплення нерівноважних носіїв заряду, різних за природою та енергією активації. Аналіз спектрів ТСД проводився, опираючись на феноменологічну теорію струмів ТСД для неупорядкованих діелектриків [20]. На рис. 3б показані результати розрахунку енергетичного розподілу густини заповнення станів, який здійснювався числовим методом на основі регуляризаційного алгоритму Тихонова.

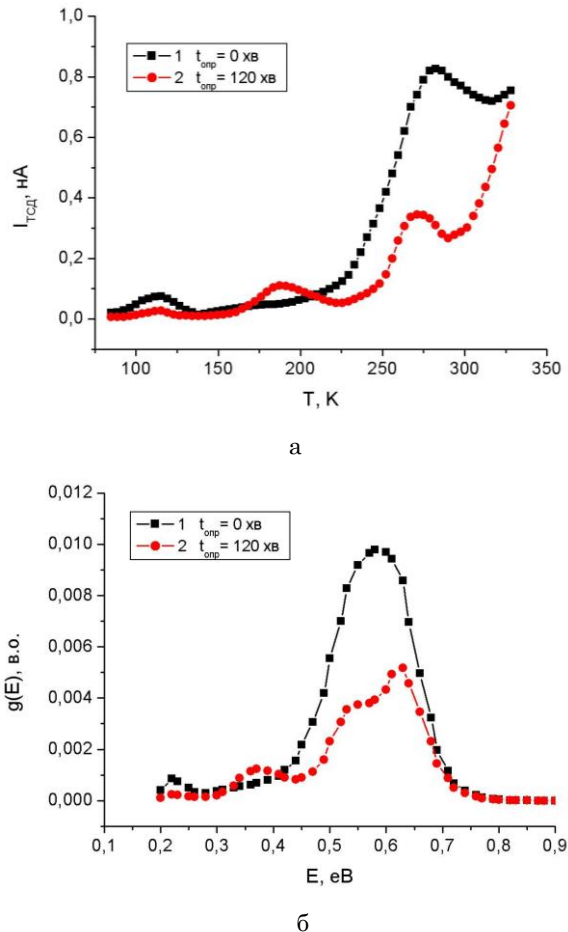


Рис. 3 – Температурні залежності струму деполаризації (а) та енергетичний розподіл густини заповнення станів (б) неопроміненого зразка ПК (1) і опроміненого ізотопом радію ^{226}Ra впродовж 120 хв (2)

Розрахований енергетичний спектр характеризувався не дискретними значеннями енергій, а певним розподілом, що пов'язано з неупорядкованістю структури ПК. Аналіз енергетичного розподілу дає змогу зробити висновок, що у забороненій зоні ПК присутні групи рівнів захоплення з енергіями активації в діапазонах 0.20-0.25, 0.35-0.40 та 0.50-0.65 eV. Проводячи аналогію з SiO_2 можна припустити, що смуга 0.20-0.25 eV відповідає енергіям активації іонів водню H^+ , а смуга 0.50-0.65 eV пов'язана з електрично активними дефектами на інтерфейсі Si-SiO_2 [21]. Внаслідок радіаційного опромінення спостерігалось збільшення густини заповнення станів з енергіями активації 0.35-0.40 eV, які ймовірно пов'язані з утвореними радіаційними дефектами.

Спектр ФЛ ПК володів широкою смугою з максимумом випромінювання в області 620-650 нм (рис. 4). Смуга видимої ФЛ ПК є суперпозицією випроміню-

вань, які виникають в результаті рекомбінації електронно-діркових пар, що збуджуються в кремнієвих нанокристалах різних розмірів, електронний спектр яких модифікований за рахунок квантово-розмірного ефекту [9]. В наслідок того смуга ФЛ широка, а її максимум може знаходитись при різних довжинах хвиль видимого спектру в залежності від технологічних умов виготовлення ПК і зовнішнього оточення кремнієвих нанокристалів.

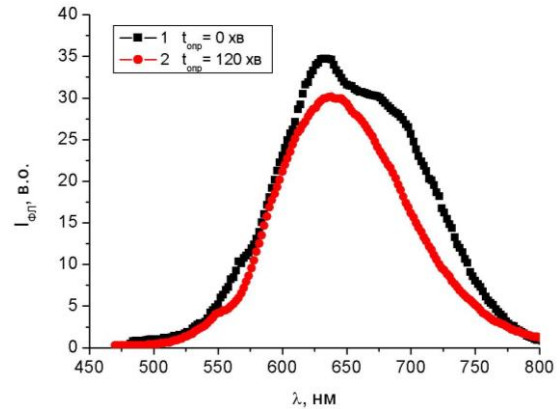


Рис. 4 – Спектри ФЛ неопроміненого зразка ПК (1) і опроміненого ізотопом радію ^{226}Ra впродовж 120 хв (2)

Під впливом радіаційного опромінення спостерігалась трансформація смуги люмінесцентного випромінювання ПК за рахунок зменшення інтенсивності в довгохвильовій ділянці спектру ФЛ (680-750 нм), що можна пов'язати зі зміною молекулярного покриття люмінесцентних нанокристалів ПК, зокрема з погіршенням водневої пасивації обірваних зв'язків кремнію [16, 22].

4. ВИСНОВКИ

На основі комплексних досліджень електричних та фотолюмінесцентних властивостей вивчено вплив іонізуючого випромінювання ізотопу радію ^{226}Ra на електронний транспорт, нерівноважні та релаксаційні процеси в наноструктурах ПК. Експериментально встановлено, що радіаційне опромінення зумовлює збільшення електропровідності порушеного шару в режимах змінного і постійного струму, а також трансформацію смуги ФЛ ПК за рахунок зменшення інтенсивності випромінювання спектральної області 680-750 нм.

На основі температурних залежностей електропровідності та струму деполаризації виявлено існування рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду, які впливають на електронні процеси в наноструктурах ПК. Розрахований на підставі спектрів ТСД енергетичний розподіл густини заповнення станів $g(E)$ володів максимумами в діапазонах енергій 0.20-0.25, 0.35-0.40 та 0.50-0.65 eV. Під впливом іонізуючого випромінювання спостерігалась зміна густини заповнення станів в різних енергетичних діапазонах.

Таким чином, у роботі вивчена можливість радіаційної модифікації електронних параметрів ПК, що розширює перспективу застосування напівпровідникових наносистем.

Влияние радиационного облучения на свойства наноструктур пористого кремния

І.Б. Оленич, Л.С. Монастирський, О.С. Дзендзелюк

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина

В работе исследовано влияние ионизирующего излучения изотопа радия ^{226}Ra на электрические и фотолуминесцентные свойства наноструктур пористого кремния. Вследствие радиационной обработки зарегистрировано уменьшение сопротивления экспериментальных образцов в режиме переменного тока и трансформацию полосы люминесцентного излучения. Изучены температурные зависимости электропроводности и тока деполяризации в температурном диапазоне 80-325 К. Проанализировано влияние радиационного облучения на энергетическое распределение локализованных электронных состояний в структурах на основе пористого кремния. Полученные результаты расширяют перспективу применения пористого кремния для сенсоров радиации.

Ключевые слова: Пористый кремний, Радиационное излучение, Электропроводность, Термостимулированная деполяризация, Фотолуминесценция.

Effect of Ionizing Radiation on the Properties of Porous Silicon Nanostructures

I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, O.S. Dzendzelyuk

Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanov St., 79005 Lviv, Ukraine

The influence of ionizing radiation from ^{226}Ra source on the electrical and photoluminescent properties of porous silicon nanostructures was investigated. After the radiation exposure, AC resistance of experimental samples decreased and luminescence band was changed. Temperature dependencies of electrical conductivity and depolarization current were studied in 80-325 K temperature range. Effect of radiation on the energy distribution of localized electronic states in porous silicon based structures is analyzed. Obtained results expand the application prospective of porous silicon for radiation sensing.

Keywords: Porous silicon, Radiation, Conductivity, Thermally stimulated depolarization, Photoluminescence.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. D. Mocatta, G. Cohen, J. Schattner, O. Millo, E. Rabani, U. Banin, *Science* **332**, 77 (2011).
2. J.D. Bryan, D.R. Gamelin, *Prog. Inorg. Chem.* **54**, 47 (2005).
3. D.J. Norris, A.L. Efros, S.C. Erwin, *Science* **319**, 1776 (2008).
4. I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, B.S. Sokolovskii, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 257 (2013).
5. J.C. Ho, R. Yerushalmi, Z.A. Jacobson, Z. Fan, R.L. Alley, A. Javey, *Nat. Mater.* **7**, 62 (2008).
6. I.B. Olenych, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 4, 22 (2014).
7. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
8. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Mater. Sci. Eng. R* **39**, 93 (2002).
9. L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
10. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavese, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
11. N.L. Dmitruk, O.S. Kondratenko, M.B. Pinkovska, V.I. Khivrich, L.A. Vlasukova, P.V. Kuchynsky, *Ukr. J. Phys.* **55**, 808 (2010).
12. L. Pavesti, G. Giebel, F. Ziglio, G. Mariotto, F. Priolo, S.U. Campisano, C. Spinella, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2182 (1994).
13. E.J. Teo, M.B.H. Breese, A.A. Bettiol, F.J.T. Champeaux, T.L.S.L. Wijesinghe, D.J. Blackwood, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **260**, 378 (2007).
14. T.M. Bhave, S.V. Bhoraskar, P. Singh, V.N. Bhoraskar, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **132**, 409 (1997).
15. V.V. Ushakov, V.A. Dravin, N.N. Mel'nik, V.A. Karavanskii, E.A. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko, *Semiconductors* **31**, 966 (1997).
16. Е.В. Астрова, В.В. Емцев, А.А. Лебедев, Д.И. Полоскин, А.Д. Ременюк, Ю.В. Рудь, В.Е. Харцнев, *ФТИ* **29**, 1301 (1995) (Ye.V. Astrova, V.V. Yartsev, A.A. Lebedev, D.I. Poloskin, A.D. Remenyuk, Yu.V. Rud, V.Ye. Khartsiyev *Semiconductor* **29**, 1301 (1995)).
17. E.J. Teo, D. Mangaiyarkarasi, M.B.H. Breese, A.A. Bettiol, D.J. Blackwood, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4370 (2004).
18. P.V. Galiy, T.I. Lesiv, L.S. Monastyrskii, T.M. Nenchuk, I.B. Olenych, *Thin Solid Films* **318**, 113 (1998).
19. A.Yu. Karlach, G.V. Kuznetsov, S.V. Litvinenko, Yu.S. Milovanov, V.A. Skryshevsky, *Semiconductors* **44**, 1342 (2010).
20. Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский, *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (Москва: Наука: 1991) (Yu.A. Gorokhovatskiy, G.A. Bordovskiy, *Termoaktivatsionnaya tokovaya spektroskopiya vysokoomnykh poluprovodnikov i dielektrikov* (Moskva: Nauka: 1991)).
21. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, B. Sokolovskii, *Solid State Phenom.* **230**, 127 (2015).
22. I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, *Photoelectronics* **17**, 70 (2008).