

07,09

Фотолюминесценция аморфного SiO₂, подвергнутого имплантации ионов Ar⁺

© И.П. Щербаков, А.Е. Чмель

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: chmel@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2018 г.

Принята к публикации 11 декабря 2018 г.)

Имплантация ионов в аморфный диоксид кремния (*a*-SiO₂) широко применяется в микроэлектронике (преимущественно ионов Si) и производстве световодящих компонентов световодов (ионы Ge, P, B). Все перечисленные элементы взаимодействуют с кислородом матрицы, поэтому точечные дефекты, возникающие при имплантации, являются не только результатом смещения атомов кремний-кислородного каркаса из равновесных положений, но также отражают специфику химического взаимодействия в материале. В настоящем исследовании в пластины диоксида кремния имплантировались ионы инертного Ar, что исключало химические реакции. Методом фотолюминесценции (ФЛ) показано, что наиболее высокая концентрация точечных дефектов в поврежденной силикатной сетке принадлежит вакансиям нейтрального кислорода (NOV). Концентрация этих и ряда других наведенных дефектов росла при увеличении флюенса до $5 \cdot 10^{15}$ Ar⁺/cm², а при дальнейшем увеличении дозы концентрация падала вследствие отжига дефектов в нагретом внедрением ионов слое. Дефекты NOV проявились в спектре ФЛ в виде дублетов, то есть пар полос, принадлежащих к одному и тому же оптическому переходу. Возникновение дублетов объяснено зависимостью энергии оптического перехода от локализации одинаковых точечных дефектов в зонах различных искажений строения матрицы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47418.319

1. Введение

Имплантация ионов в диэлектрики вызывает необратимое изменение физико-механических свойств их поверхности вследствие множественных разрывов межатомных связей [1] и (при больших дозах) образования кластеров внедренной субстанции [2]. При химическом взаимодействии имплантированных ионов с материалом возникает поверхностный слой с измененным химическим составом [3]. Первоначальный практический интерес к имплантации ионов был связан с проблемой коррозии стекол, используемых для герметичного хранения радиоактивных отходов [4]. В 80–90-х годах технология ионной имплантации получила широкое распространение в связи с возникновением и развитием микроэлектроники и световодной оптики [5–7]. Наиболее востребованным материалом для изготовления световодов является синтетический аморфный SiO₂ (*a*-SiO₂) [6–9]. Имплантация ионов в *a*-SiO₂ вызывает уплотнение поверхностного слоя с соответствующим увеличением показателя преломления слоя. Структурные дефекты в уплотненном слое проявляются в ИК-спектре (немостиковые Si–O-связи) и в спектрах КР (3–4-х членные кольца тетраэдров SiO₄) [10].

Фотолюминесценция (ФЛ) в чистом SiO₂ отсутствует, поскольку в нем нет оптических переходов. Однако при синтезе и/или переработке или механическом разруше-

нии *a*-SiO₂, а также при имплантации ионов происходит образование активных в ФЛ-центров вследствие разрывов связей Si–O и структурной перестройки с образованием точечных дефектов.

Имеется обширная литература по исследованиям фотолюминесценции диоксида кремния, подвергнутого имплантации. Имплантация ионов Si⁺ и других элементов, при взаимодействии с материалом матрицы создает химические соединения или кластеры/нанокристаллы, необходимые для получения поверхностных слоев с заданными свойствами. При этом характер дефектов во многом определяется модифицированным химическим составом слоя. Между тем, роль структурных нарушений, вызванных смещением атомов матрицы из равновесных положений, остается в тени или искажается химическим взаимодействием элементов. В настоящем исследовании в аморфный диоксид кремния имплантировались химически инертные ионы Ar⁺, эффект взаимодействия которых с матрицей имел чисто механический характер. Наблюдалось появление и изменение интенсивности ряда полос спектре ФЛ диоксида кремния, характерных для тех или иных дефектов. Рассмотрены особенности накопления различных структурных дефектов в зависимости от дозы имплантации. Степень повреждения кремний-кислородного каркаса контролировалась также методом ИК-спектроскопии отражения по полосе валентных колебаний немостиковых связей Si–O.

2. Образцы и оборудование

Образцами служил диоксид кремния, полученный наплавом в пламени кислородно-водородной горелки (содержание гидроксильных групп ~ 35 ppm). Имплантация ионов Ar^+ с энергией 40 keV проводилась при комнатной температуре. Плотность тока составляла $5 \mu\text{A}$. Доза имплантации (D) варьировалась от $3 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$. Эта доза исключала образование кластеров внедренных частиц, которые возникают лишь при $D \approx 10^{18} \text{ion}/\text{cm}^2$ [11].

Спектры ФЛ записаны на высокочувствительном оптоволоконном спектрометре с ультрафиолетовым рассеянием света фирмы AVANTES-AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, работающем в спектральной области 322–1100 nm; спектральное разрешение 4 nm. Спектры возбуждались с помощью ультрафиолетового светодиода LED UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 nm. ИК-спектры отражения получены на фурье-спектрометре InfraSpec ФСМ 1201.

3. Результаты

ИК-спектры отражения нетронутого образца и образца, имплантированного Ar^+ с максимальной дозой $1 \cdot 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ показаны на рис. 1 (спектры образцов, получивших меньшую дозу, не приводятся). В спектре доминирует полоса валентных колебаний мостиковых $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей 1120cm^{-1} [12], на длинноволновом крыле которой проявляется полоса 1040cm^{-1} , принадлежащая колебаниям атомов в немостиковых группах [12]. Интенсивность полосы 1040cm^{-1} ($I_{\text{non-bridged}}$), определенная методом базисной линии, проведенной между 850 и 1000cm^{-1} и отнесенная к

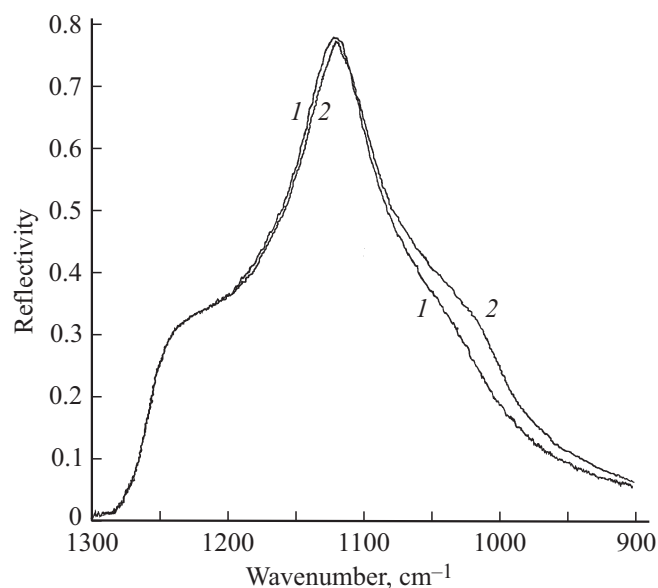


Рис. 1. ИК-спектры отражения $a\text{-SiO}_2$ до (1) и после имплантации (2) ионов Ar^+ ; флюенс $1 \cdot 10^{16} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$.

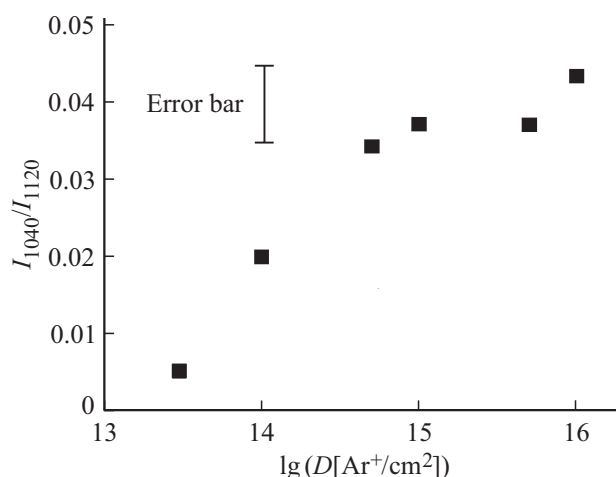


Рис. 2. Изменение концентрации немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}^-$ в зависимости от дозы имплантации.

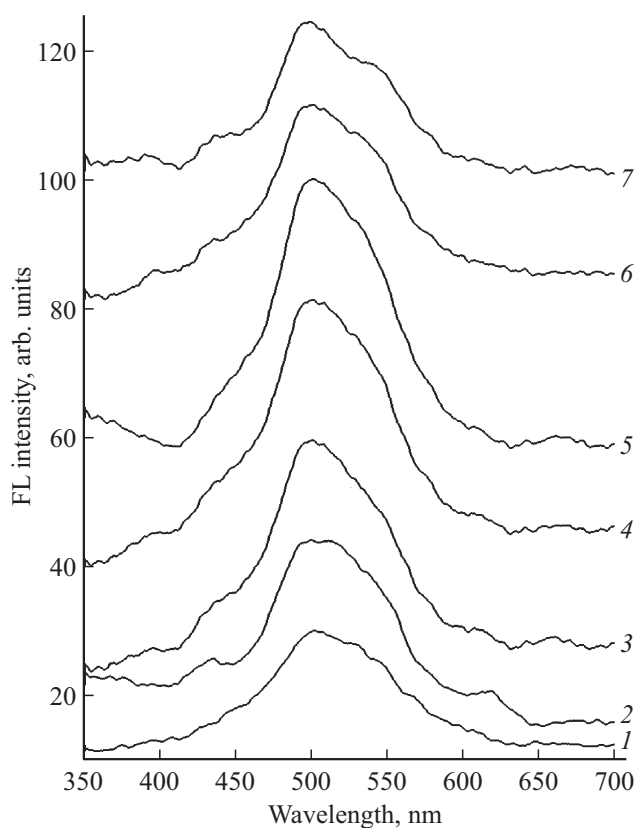


Рис. 3. Спектры ФЛ до (1) и после имплантации ионов Ar^+ с дозами $3 \cdot 10^{13}$ (2); $1 \cdot 10^{14}$ (3); $5 \cdot 10^{14}$ (4); $1 \cdot 10^{15}$ (5); $5 \cdot 10^{15}$ (6); $1 \cdot 10^{16}$ (7) Ar^+/cm^2 .

интенсивности полосы 1120cm^{-1} (I_{bridged}), позволяет оценить изменение концентрации немостиковых групп в $a\text{-SiO}_2$ (рис. 2). Прирост немостиковых групп после имплантации показал тенденцию к насыщению после дозы $D = 5 \cdot 10^{14} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$.

На рис. 3 приведены спектры ФЛ исходного и всех имплантированных образцов в области от 400 до 700 nm.

Отнесение полос в спектре ФЛ в области 400–700 nm

Длина волны (энергия перехода), nm (eV)	Отнесение полос	Источник
430 (2.9)	Дефекты, связанные с присутствием групп $[\text{Si}-\text{OH}]$	[13]
510 (2.4)	Вакансии нейтрального кислорода (NOV) $[\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv]$	[14,15]
620–660 (2.0–1.9)	Дырочные центры с немостиковым кислородом (MBOHC) $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$	[16,17]

В спектре образца без имплантации имеется единственная полоса на длине волны (λ) вблизи 510 nm. Уже после минимальной дозы имплантации $3 \cdot 10^{13} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ в спектре ФЛ появляются: индивидуальная полоса на 430 nm, дублет 620–650 nm, слабая полоса на длинноволновом крыле доминирующей полосы 510 nm. Отнесение указанных полос по литературным данным [13–17] приведено в таблице.

Изменение интенсивности слабых полос при увеличении дозы имплантации количественно оценить слож-

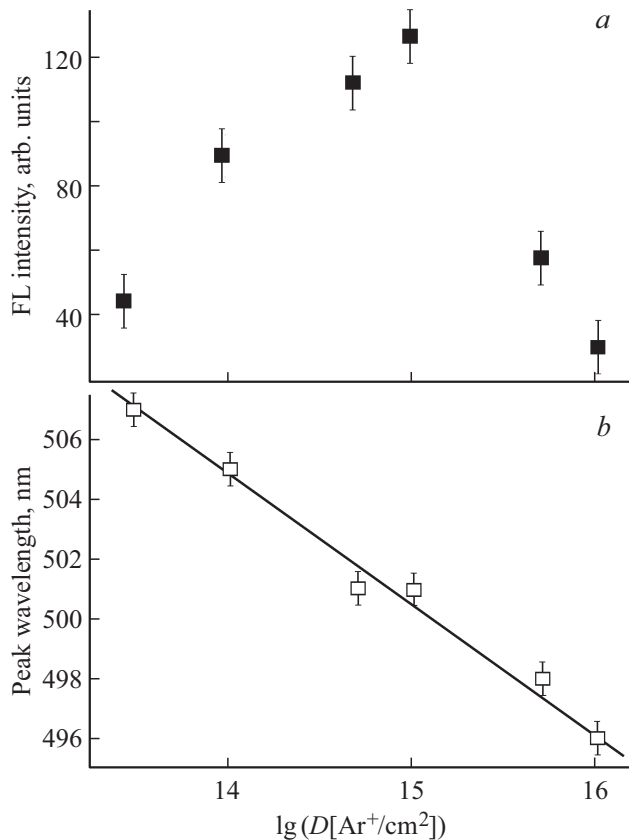


Рис. 4. Зависимость интенсивности (a) и положения пика (b) полосы ФЛ 510 nm от дозы имплантации; прямая линия показывает соотношение $\lambda_{510} \sim \lg(D)$.

но, хотя можно отметить полное исчезновение дублета 620–660 nm при максимальных дозах имплантации. В то же время эволюция положения максимума полосы 510 nm (λ_{510}) отчетливо видна в спектрах; на рис. 4 изменения показаны графически. Основные тенденции заключаются в следующем: а) монотонный рост интенсивности полосы при увеличении дозы до $D = 1 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ и снижение таковой, начиная с $D = 5 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$; б) сдвиг пика 510 nm в сторону коротких длин волн; в) проявление двойного пика (дублета) в области максимума полосы 510 nm при наибольших дозах имплантации.

4. Обсуждение

Полученные результаты свидетельствуют о возникновении достаточно широкого набора точечных дефектов в имплантированном $\alpha\text{-SiO}_2$. Наиболее очевидные изменения происходят с полосой вакансий нейтрального кислорода (NOV) 510 nm, что можно объяснить прямым выбиванием атомов из кремний-кислородного каркаса. Активные в ФЛ дырочные центры с немостиковым кислородом (NBOHC) наблюдались по полосам 620–660 nm (рис. 3), отсутствующим в спектре образца до имплантации.

Двойные максимумы полос обоих дефектов свидетельствуют о возникновении различных модификаций последних, на что ранее указывалось в работах [18,19]. В работе Vacaro et al. [20] наблюдались полосы двух структурных вариантов дырочных центров NBOHC в спектре наночастиц $\alpha\text{-SiO}_2$. Положение пика полосы зависит от локального строения окружающей матрицы (нарушений стехиометрии) [21], а также наведенных в ней напряжений [13].

Интенсивность полосы 510 nm (центры NOV) возросла в диапазоне $D = 3 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, но доза $D = 5 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ оказалась критичной для стабильности вновь образовавшихся дефектов: при увеличении дозы до $1 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ наблюдалось резкое падение интенсивности основной полосы в спектре. Интенсивность весьма слабых полос 620–650 nm оставалась приблизительно стабильной до дозы $1 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$, а затем эти полосы в спектре почти исчезли. Это означает, что лишь небольшая часть групп с немостиковой связью, проявившихся в ИК-спектре (рис. 1), имели активный в ФЛ точечный дефект.

Уменьшение концентрации всех наведенных дефектов при больших дозах имплантации может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, возможной рекомбинацией дефектов при повышении температуры мишени в результате взаимодействия ионов с матрицей [22]. Известно [23], что ионы Ar^+ полностью диффундируют из $\alpha\text{-SiO}_2$ при температуре 300°C, что ненамного превышает температуру в имплантированном слое при достижении $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ (200–250°C [24]). Во-вторых, самотушением центров люминесценции при высокой

их концентрации. При флюенсе 10^{16} ион/см² возникают условия для обоих явлений — температурной рекомбинации [22,24] и концентрационного тушения [25].

В то же время, смещение максимума полосы 510 nm в сторону коротких длин волн (больших энергий), вызванное предположительно локальными искажениями (уплотнением) матрицы [15], происходит монотонно вплоть до максимальной примененной дозы имплантации. Этот факт показывает, что уход внедренных частиц при $D = 1 \cdot 10^{16}$ Ag⁺/см² вызывает уменьшение концентрации наведенных дефектов, но не ведет к полной релаксации напряжений в силикатной сетке, в результате чего оставшиеся после выхода ионов дефекты имеют более высокий энергетический барьер перехода.

5. Заключение

Проведенное методом ФЛ исследование показало, что при имплантации инертных ионов Ag⁺, не вступающих в химическое взаимодействие с матрицей диоксида кремния, возникают точечные дефекты, связанные с вакансией нейтрального кислорода и (в гораздо меньшем количестве) с группами с немостиковыми связями. Дефекты обоих типов проявляются дублетами ввиду зависимости энергий оптических переходов от характера локальных искажений строения матрицы. Накопление дефектов при увеличении флюенса не следует однонаправленной тенденции к увеличению их числа. При достижении некоторой критической дозы имплантации имеет место отжиг дефектов вследствие увеличения температуры поверхностного слоя или/и их концентрационного тушения. В то же время вызванные потоком частиц искажения кремний-кислородного каркаса частично остаются, что проявляется в систематическом коротковолновом сдвиге полосы вплоть до максимальной использованной дозы $D = 1 \cdot 10^{16}$ Ag⁺/см².

Список литературы

- [1] V. Chinellato, V. Gottardi, S. Lo Russo, P. Mazzoldi, F. Nicoletti, P. Pollato. *Rad. Eff.* **65**, 1–4, 31 (1982).
- [2] P. Mazzoldi, G. Mattei. **28**, 7, 1 (2005).
- [3] А.В. Боряков, Д.Е. Николитчев, Д.И. Тетельбаум, А.И. Белов, А.В. Ершов, А.Н. Михайлов. *ФТТ* **54**, 370 (2012).
- [4] G.W. Arnold. *Rad. Eff.* **65**, 17 (1982).
- [5] Ch.-X. Liu, B. Peng, W. Wei, W.-N. Li, H.-T. Guo, Sh. Cheng. *Phys. Int.* **4**, 1, 1 (2013).
- [6] Ch.-X. Liu, L.-L. Fu, R.-L. Zheng, H.-T. Guo, Zh.-G. Zhou, W.-N. Li, Sh.-B. Lin, W. Wei. *Opt. Eng.* **55**, 2, ID 027105 (2016).
- [7] A. Belaidi, S. Hiadsi, I. Benaissa. *Res. J. Phys.* **1**, 49 (2007).
- [8] R. Salh. *J. At. Mol. Opt. Phys.* **2011**, ID 326368.
- [9] M. Fujimaki, Y. Nishihara, Y. Ohki, J.L. Brebner, S. Roorda. *J. Appl. Phys.* **88**, 5534 (2000).
- [10] K. Fukumi, A. Chayahara, M. Satou, J. Hayakawa, M. Hangyo, Sh. Nakashima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 905 (1990).
- [11] H. Matzke. *Phys. Status Solidi* **18**, 1, 285 (1966).
- [12] I. Simon. *J. Am. Ceram. Soc.* **40**, 150 (1957).
- [13] M. Zhu, Y. Han. *J. Appl. Phys.* **83**, 5386 (1998).
- [14] F. Flores M. Aceves, C. Domínguez C. Falcony. *Superf. Vacío* **18**, 2, 7 (2005).
- [15] J.-Y. Zhang, X.-M. Bao, N.-Sh. Li, H.-Z. Song. *J. Appl. Phys.* **83**, 3609 (1998).
- [16] J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, J. Roiz, J.M. Hernández, L. Rodríguez-Fernández, J.G. Morales, A. Crespo-Sosa. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **175–177**, 490 (2001).
- [17] Y. Zhao, Sh. Hou, X.J. Liang, L.G. Fang, G.H. Sheng, F. Xu. *Adv. Mater. Res.* **160–162**, 1450 (2011).
- [18] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama. *J. Appl. Phys.* **68**, 1212 (1990).
- [19] A. Mervic, M. Guzzi, G. Lucchini, G. Spinolo. *Phys. Status Solidi A* **134**, 547 (1992).
- [20] L. Vaccaro, M. Cannas, V. Radzig. *J. Non-Cryst. Solidi* **355**, 1020 (2009).
- [21] D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, A.V. Ershov, P. Kasatkin, V.A. Kamin, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.M. Gaponova, L. Pavesi, L. Ferraioli, T.G. Finstad, S. Foss. *Thin Solidi Films* **515**, 333 (2006).
- [22] Э.В. Козлов, А.И. Рябчиков, Ю.П. Шаркеев, И.А. Курзина, И.Б. Степанов, С.В. Фортунa, Д.О. Сивин, Т.С. Проколопа, И.А. Мельник. Формирование нанофазных поверхностных слоев в процессе высокоинтенсивной ионной имплантации. 5-й международный уральский семинар „Радиационная физика металлов и сплавов“. Снежинск (2003) 28 с.
- [23] E. Szilágyi, I. Bányász, E. Kótai, A. Németh, C. Major, M. Fried, B. Gabor. *Rad. Eff. Defects Solidi* **170**, 3, 229 (2015).
- [24] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Н.В. Гаврилов, Д.Ю. Бирюков. *Поверхность* **6**, 31 (2008).
- [25] А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов, Е.А. Бунтов, В.А. Пустоваров. Н.-И. Fitting Patent RU 2584205C2 (2016).

Редактор Д.В. Жуманов