

Экстремальная дозовая зависимость концентрации парамагнитных центров, обусловленных оборванными связями в Si, при ионном облучении, как свидетельство наноструктурирования

© Д.И. Тетельбаум[†], А.А. Ежевский, А.Н. Михайлов

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 28 января 2003 г. Принята к печати 4 марта 2003 г.)

Подробно исследованы зависимости от дозы концентрации парамагнитных центров с $g = 2.0055$ при облучении кремния ионами Ge^+ , Ar^+ и Ne^+ . Показано, что во всех случаях зависимости характеризуются (ранее не замеченным) наличием максимумов при дозах, соответствующих переходу к полной аморфизации. Эта особенность объяснена на основе модели, предполагающей дополнительный вклад в электронный парамагнитный резонанс от оборванных связей, расположенных на границе раздела нанокристаллов с аморфной матрицей.

1. Введение

Известно, что при ионном облучении кремния в его кристаллической решетке происходит формирование дефектов, спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) которых характеризуется g -фактором 2.0055 [1]. Данный вид дефектов обычно описывают как некий центр вакансионной природы (VV -центр) [2], либо как оборванную связь (D -центр) [1]. Накопление таких дефектов приводит к аморфизации, причем указанные центры сохраняются и в аморфной фазе.

До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о каких-либо аномалиях в дозовой зависимости концентрации центров при переходе в аморфное состояние: концентрация их постепенно растет, а затем выходит на плато [2,3], и лишь в области сверхвысоких доз при определенных условиях наблюдается ее снижение („эффект больших доз“) [3]. Однако нами при более подробном изучении дозовых зависимостей была найдена систематическая, не замеченная ранее, особенность в области доз, соответствующих переходу к полной аморфизации [4,5].

В работах [4,5] данное явление обсуждалось нами с точки зрения объяснения люминесцентных свойств кремния, в котором путем ионного облучения формируется композитная аморфнонанокристаллическая система ($a\text{-Si:nc-Si}$). Здесь мы остановимся на структурном аспекте и объяснении данной особенности.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовались образцы Si(100) марки КДБ с удельным сопротивлением 2000 Ом·см. Пластины подвергались стандартной химико-механической обработке с последующим стравливанием нарушенного слоя (~ 20 мкм).

Облучение производилось при комнатной температуре ионами Ge^+ с энергией 80 кэВ и дозами $(2-50) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, ионами Ar^+ с энергией 150 кэВ и дозами $(4-500) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, ионами Ne^+ с энергией 150 кэВ и дозами $(5-500) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Плотность ионного тока во всех случаях не превышала 5 мкА/см². Исследование ЭПР производилось при температуре жидкого азота на спектрометре РЭ-1306. Концентрация центров с g -фактором 2.0055 определялась путем двойного интегрирования дифференциальных кривых. Приведение к общей шкале производилось с использованием эталона $\text{Mn}^{2+}:\text{MgO}$.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дозовые зависимости концентрации центров ЭПР с g -фактором 2.0055 при облучении Si ионами различных масс. Видно, что во всех случаях зависимости проходят через максимум. Положения максимумов кривых удовлетворительно согласуются с литературными данными по дозам аморфизации [6,7]. Так как дозы аморфизации определены не совсем точно, резонно допустить, что такое поведение зависимостей характеризует область доз, непосредственно предшествующую формированию сплошного аморфного слоя на глубинах вблизи максимума энергетических потерь ионов.

С чем можно связать возникновение максимумов на дозовых кривых? Аморфизация при ионном облучении не является единовременным актом, охватывающим сразу всю облученную область. Наиболее ярко это проявляется при облучении тяжелыми ионами, когда аморфизация вначале происходит либо в областях каскадов смещений от отдельных ионов, либо при перекрытии нескольких каскадов [8], и лишь смыкание таких локальных аморфных областей по мере роста дозы приводит к формированию сплошного аморфного слоя. Поэтому должна существовать некоторая переходная область доз, при которой структура облученного слоя

[†] E-mail: tetelbaum@phys.unn.ru
Fax: (8312)65-93-66

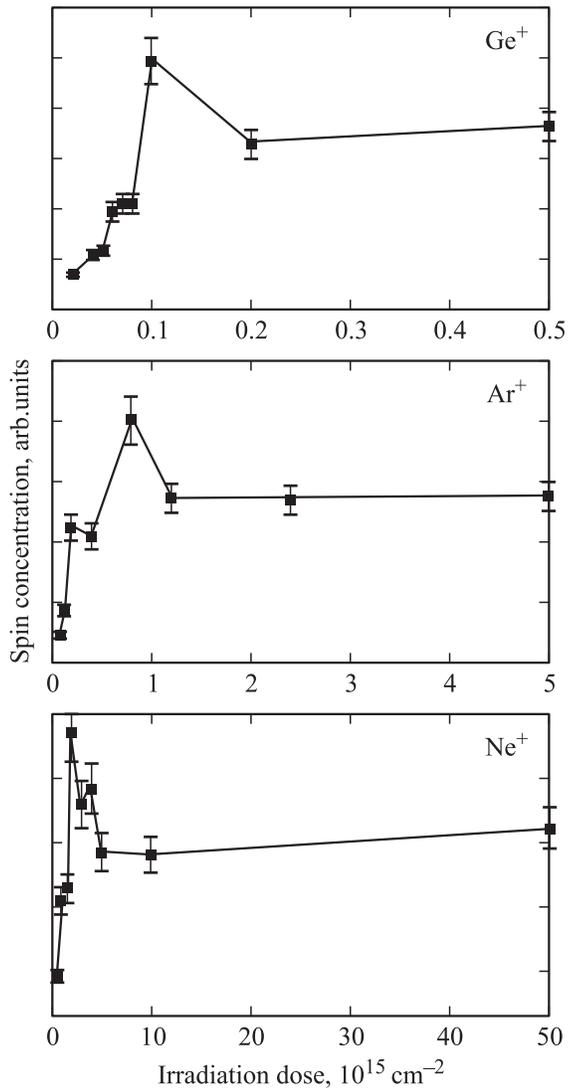


Рис. 1. Дозовые зависимости концентрации ЭПР центров с $g = 2.0055$ для образцов кремния, облученных ионами Ge^+ , Ar^+ и Ne^+ .

имеет композитный характер, т.е. представляет собой смесь аморфных и кристаллических областей. Это обстоятельство лежит в основе впервые предложенного нами метода создания системы $a\text{-Si}:nc\text{-Si}$ [5,9-12], обладающей в отличие от монокристаллического ($c\text{-Si}$) и аморфного ($a\text{-Si}$) кремния люминесценцией при комнатной температуре, связанной с нанокристаллами Si в аморфной матрице (квантово-размерный эффект).

Аморфный кремний характеризуется несколько большими межатомными расстояниями (длинами связей) по сравнению с $c\text{-Si}$ [1]. Поэтому на границах кристаллических и аморфных областей существуют механические напряжения, и следует ожидать наличия высокой концентрации оборванных связей на этих границах. Таким образом, в переходной к сплошной аморфизации области доз, когда в аморфной матрице существуют кристаллические включения, полная концентрация оборванных

связей, дающих вклад в сигнал ЭПР с $g = 2.0055$, выше, чем в области более высоких доз, соответствующих существованию непрерывного аморфного слоя. В последнем случае подавляющее большинство оборванных связей расположено в аморфной фазе.

Реальность указанного предположения о природе „всплесков“ на дозовых кривых (рис. 1) подтверждается следующей оценкой. Согласно расчетам [9,10,12], выполненным методом Монте-Карло, доля объема, занятого нанокристаллами Si в аморфном слое для ионов Kr^+ (близким по массе к ионам Ge^+) при дозе $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, составляет $\sim 10\%$, в то время как средний диаметр кристаллических островков при той же дозе равен $\sim 10 \text{ nm}$. Отсюда получаем, что среднее число атомов Si, расположенных на поверхности нанокристалла (в предположении его сферической формы), составляет $3 \cdot 10^3$. Если бы каждый такой атом имел одну разорванную связь с окружающей аморфной матрицей, то,

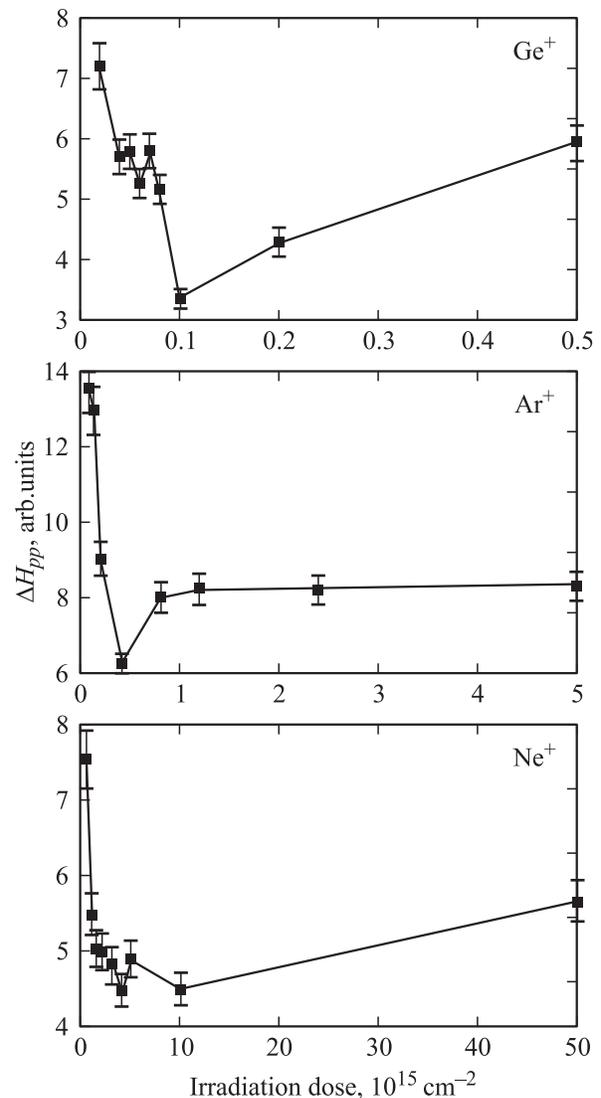


Рис. 2. Дозовые зависимости ширины линии ЭПР ($g = 2.0055$) для образцов кремния, облученных ионами Ge^+ , Ar^+ и Ne^+ .

учитывая долю кристаллической фазы, легко получить, что значение концентрации дополнительных оборванных связей кремния, сосредоточенных на границах раздела $nc\text{-Si}/a\text{-Si}$, составило бы $6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. В аморфизованном путем ионного облучения Si плотность спинов с $g = 2.0055$ равна $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [2,3]. Допустим, что величина подъема зависимостей над уровнями плато на рис. 1 определяется относительным количеством спинов, локализованных на поверхностях нанокристаллов. Тогда согласие между расчетом и экспериментальными данными (усредненными для 3 сортов ионов) достигается при условии, что каждый двадцатый атом Si, находящийся на поверхности нанокристалла, имеет оборванную связь с атомами аморфной матрицы. Эта величина является вполне реальной.

Дозовая зависимость ширины линии ЭПР ΔH_{pp} (рис. 2) демонстрирует ее уменьшение в переходной области, в целом коррелирующее с дозовой зависимостью амплитуды сигнала. Уменьшение ширины можно объяснить обменным сужением линии поглощения при увеличении концентрации парамагнитных центров [2]. Так как нет оснований предполагать, что для центров, локализованных внутри аморфных областей, плотность спинов повышена в переходном интервале доз, естественно отнести дополнительное сужение, наблюдаемое в этом интервале, к центрам, локализованным именно на границах раздела, где средние расстояния между парамагнитными центрами меньше, чем внутри аморфной фазы.

4. Заключение

Обнаружены особенности дозовых зависимостей концентрации парамагнитных центров с $g = 2.0055$, а также ширины линии соответствующего сигнала при ионном облучении кремния. Эти особенности интерпретируются на основе модели, предполагающей дополнительный вклад в электронный парамагнитный резонанс от оборванных связей, расположенных на границе раздела нанокристаллов с аморфной матрицей. Полученные результаты указывают на необходимость более пристального изучения структурных и физических свойств Si в переходной к аморфизации области доз (а также в переходной области глубин между аморфным слоем $a\text{-Si}$ и $nc\text{-Si}$). Именно для этой области можно ожидать появления интересных с научной и практической точки зрения особенностей, о чем также свидетельствуют данные по фотолюминесценции [4,5,12] и электропроводности [9]. Подробное измерение дозовых зависимостей ЭПР может использоваться для диагностики существования в аморфизованном слое нанокристаллических включений.

Авторы благодарны В.К. Васильеву и А.Ю. Азову за помощь при ионной имплантации, а также С.Е. Акис и А.Х. Мухаматуллин за помощь в исследовании ЭПР.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства образования РФ „Научные исследования высшей школы в приоритетных направлениях науки и техники“ (подпрограмма 205).

Список литературы

- [1] *Аморфные полупроводники*, под ред. М. Бродски (М., Мир, 1982) с. 419. [Пер. с англ.: *Amorphous semiconductors*, ed. by M.H. Brodsky (Berlin–Heldelberg–N. Y., Springer Verlag, 1979)].
- [2] Н.Н. Герасименко, А.В. Двуреченский, Л.С. Смирнов. ФТП, **6** (6), 1111 (1972).
- [3] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977) с. 256.
- [4] С.А. Трушин, А.Н. Михайлов, А.А. Ежевский, М.Ю. Лебедев, С.Е. Акис, А.Х. Мухаматуллин, Д.Г. Ревин, Д.М. Гапонова. Вестн. НГГУ. Сер. Физика твердого тела, **2** (5), 37 (2001).
- [5] D.I. Tetelbaum, A.A. Ezhevskii, S.A. Trushin, A.N. Mikhaylov, A.Yu. Azov, A.K. Mukhamatullin, S.E. Akis, D.M. Gaponova. Mater. Sci. Eng. B (2003). (Принято к печати).
- [6] Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. *Ионное легирование полупроводников* (М., Энергия, 1975).
- [7] Х. Риссел, И. Руге. *Ионная имплантация* (М., Наука, 1983). [Пер. с англ.: H. Ryssel, I. Ruge. *Ionen implantation*, ed. by V.G. Teubner (Stuttgart, 1978) p. 304].
- [8] Дж.Ф. Гиббонс. Тр. ин-та инженеров по электротехнике и радиоэлектронике, **60** (9), 53 (1972).
- [9] Д.И. Тетельбаум, В.Г. Шенгуров, Д.В. Шенгуров, Е.А. Питиримова, А.В. Питиримов. Поверхность, **5**, 34 (1988).
- [10] Д.И. Тетельбаум, С.А. Трушин, А.В. Питиримов. Изв. РАН. Сер. физ., **64** (11), 2168 (2000).
- [11] А.В. Питиримов, Е.А. Питиримова, Д.И. Тетельбаум, В.Г. Шенгуров, А.Ф. Хохлов. Поверхность, **5–6**, 11 (1999).
- [12] D.I. Tetelbaum, S.A. Trushin, Z.F. Krasil'nik, D.M. Gaponova, A.N. Mikhailov. Opt. Mater., **17** (1–2), 57 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

An extremal behavior of the concentration of paramagnetic centers caused by broken bonds in Si under ion irradiation as an evidence of nanostructuring

D.I. Tetelbaum, A.A. Ezhevskii, A.N. Mikhaylov

Physikotechnical Research Institute of University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The dose dependencies of the concentration of paramagnetic centers with $g = 2.0055$ at irradiation of silicon by the Ge^+ , Ar^+ , Ne^+ ions are in detail investigated. It is shown that, for all the cases, the dependencies are characterized by the existence (previously not marked) of maxima at the doses close to complete amorphization. This peculiarity is explained on the base of a model which assumes an additional contribution into the electron spin resonance of broken bonds localized at interfaces between nanocrystals and amorphous matrix.