

Влияние интенсивности торможения ионов на дефектообразование при имплантации в нанокристаллы кремния

© Г.А. Качурин[†], С.Г. Черкова, Д.В. Марин, А.К. Гутаковский, А.Г. Черков, В.А. Володин

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 января 2008 г. Принята к печати 21 января 2008 г.)

Исследовано действие облучения ионами He^+ , F^+ и P^+ разных энергий на фотолюминесценцию и структуру нанокристаллов Si. Установлено, что при малых интенсивностях торможения ионов гашение фотолюминесценции обеспечивается единичными атомными смещениями. Однако с ростом интенсивности гашение сопровождается увеличением ядерных потерь. Считается, что в разреженных каскадах смещений подвижные дефекты преимущественно стекают к поверхности, где образуют центры безызлучательной рекомбинации. В плотных же каскадах они частично формируют стабильные структурные нарушения внутри нанокристаллов. Для аморфизации нанокристаллов Si при 20°C достаточно накопить ~ 0.06 дпа, причем зависимости от интенсивности торможения ионов здесь не обнаружено. Отмечена малая вероятность аннигиляции вакансий и междоузлий внутри нанокристаллов Si, объясняемая наличием энергетического барьера.

PACS: 61.46.Hk, 61.80.Jh, 61.72.Tt, 78.55.Ap, 81.40.Wx

1. Введение

Кремний — наиболее широко применяемый и активно исследуемый полупроводник. На его свойства весьма сильно влияют структурные несовершенства, неизбежно вводимые при различного рода обработках или радиационных воздействиях. Поэтому поведение дефектов в объемном Si всегда привлекало большое внимание исследователей [1,2]. Вместе с тем в настоящее время происходит переход от микро- к наноэлектронике. Переход к наноразмерам ознаменовался обнаружением способности нанокристаллов Si (Si-нк) излучать интенсивный свет благодаря квантово-размерным ограничениям. Таким образом, появилась перспектива интегрировать на основе Si устройства с электронной и оптической обработкой информации. В силу указанных причин стала очевидной необходимость изучения особенностей дефектообразования в кремниевых наноструктурах. От объемного материала нанокристаллы отличаются прежде всего наличием близкой поверхности — потенциального стока для генерируемых подвижных вакансий и междоузлий. Кроме того, в нанокристаллах вакансии и междоузлия не имеют возможности удалиться друг от друга и вынуждены либо аннигилировать, либо стечь на фазовую границу, либо образовать устойчивые комплексы. Наконец, на формирование дефектов структуры может оказать влияние сжимающее действие поверхностного слоя нанокристаллов [3,4].

Обнаружение сильной люминесценции Si-нк стимулировало изучение влияния структурных нарушений в первую очередь на нее. Ранние исследования в этом направлении были проведены на пористом Si. В частности, при облучении его ионами Ne^+ (энергия 250 кэВ) фотолюминесценция (ФЛ) снижалась примерно на 25% после создания $8 \cdot 10^{-4}$ смещений на атом мишени

(дпа, displacements per atom) [5]. Позднее подобное наблюдалось при $\sim 1.5 \cdot 10^{-6}$ дпа для ионов H^+ (35 кэВ) и $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ дпа для He^+ (42 кэВ) и Ne^+ (109 кэВ) [6]. Более высокая эффективность гашения ионами H^+ приписывалась свойству водорода препятствовать аннигиляции компонентов пар Френкеля. Однако на свойства пористого Si заметно влияет окружающая среда [5,6]. Более стабильным объектом являются Si-нк, синтезированные внутри защитной и пассивирующей матрицы SiO_2 . В работах [7,8] было обнаружено, что гашение ФЛ таких Si-нк наблюдается при создании порядка 10^{-3} дпа. Согласно данным [9], при облучении ионами He^+ , Si^+ и Ag^+ с энергией 2 МэВ падение ФЛ на 80% происходит при $\sim 6 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ дпа соответственно.

Другим важным аспектом дефектообразования в Si-нк является порог аморфизации. Согласно [7–9], превышение дозы аморфизации приводит к необходимости использовать для восстановления решетки Si-нк нагревы около 1100°C , что много выше температуры кристаллизации объемного аморфного кремния ($500\text{--}600^\circ\text{C}$). Ранее в работах [7,8] было установлено, что в Si-нк при 20°C возможна аморфизация даже при генерации только подвижных точечных дефектов (облучение ионами He^+ , 25 кэВ). Она происходит после достижения уровня затрат на неупругие потери около 0.1 дпа. Этим Si-нк также существенно отличаются от объемного Si, где для аморфизации при 20°C необходимы затраты на потери ~ 1 дпа [1]. Позднее в [9] сообщалось об аморфизации Si-нк ионами Si^+ после создания всего ~ 0.003 дпа, однако подтверждающих данных структурных исследований приведено не было. Анализ результатов работы [10] по действию на Si-нк ионов P^+ и Au^+ (12–227 кэВ) позволяет прийти к выводу, что эта цифра занижена.

Из приведенного видно, что дефектообразование в Si-нк действительно имеет свои особенности, причем заметен разброс получаемых оценок. Различия в действии разных ионов обычно связывались с примесными эффектами. В публикации [11] было указано, что при ионной

[†] E-mail: kachurin@isp.nsc.ru

имплантации в Si-нк может также иметь значение интенсивность торможения ионов. Расчеты с использованием программ TRIM показывают, что в зависимости от плотности создаваемых каскадов смещений внутри Si-нк возникают от одной до нескольких френкелевских пар, что может сказаться на дальнейшей судьбе их компонентов из-за наличия конкурирующих процессов. Цель данной работы заключалась в исследовании этого вопроса подробнее.

2. Методика

Светоизлучающие Si-нк были сформированы имплантацией больших доз ионов Si в термически выращенные слои SiO₂. Энергии ионов были 25 кэВ либо 150 кэВ, а дозы обеспечивали в обоих случаях концентрацию избыточного кремния $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. После имплантации образцы Si отжигались в печи при температурах около 1100°C в атмосфере азота. В результате формировались светоизлучающие Si-нк соответственно на глубинах вблизи ~ 35 или ~ 250 нм. Далее образцы облучались при комнатной температуре ионами He⁺ с энергией 130 кэВ, F⁺ (200 кэВ) либо P⁺ (150 кэВ). Интервал доз составлял $10^{12} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Различия в энергии и массе ионов, а также в глубине залегания Si-нк позволяли обеспечивать в них разную интенсивность торможения, которая определяется потерями энергии (атомными смещениями, d) на единицу пути ионов. Потери рассчитывались по программе TRIM при пороге смещения узлового атома Si, равном 15 эВ, что близко к среднему значению экспериментально определяемых величин. Потери составляли для ионов P⁺ ~ 4 d/нм на 1 ион. Для ионов F⁺ на глубине 250 нм потери были ~ 3 d/нм на 1 ион, а на глубине 35 нм — вдвое меньше. Тормозные потери ионов He⁺ составляли ~ 0.05 d/нм на 1 ион. Полное число произведенных смещений в пересчете на атом мишени ($d_{\text{ра}}$) определялось как произведение интенсивности торможения (d/нм) на дозу ионов, отнесенное к атомной плотности мишени (для Si принималась равной $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Действие облучения исследовалось методами ФЛ, рамановского рассеяния и электронной микроскопии на микроскопе JEM-4000 EX. ФЛ возбуждалась азотным лазером на длине волны 337 нм. Приводимые спектры нормированы к чувствительности аппаратуры. Рамановское рассеяние возбуждалось аргоновым лазером на длине волны 514.5 нм и регистрировалось в квазиобратной геометрии. При электронно-микроскопических исследованиях использовались режимы темного поля и высокого разрешения.

3. Результаты

На рис. 1 показаны спектры люминесценции Si-нк, сформированных на глубинах ~ 250 нм, до и после облучения их ионами F⁺ дозами от 10^{12} до $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Видно, что с ростом дозы интенсивность ФЛ непрерывно снижается и при $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ эмиссия практически исчезает. Можно также отметить постепенное

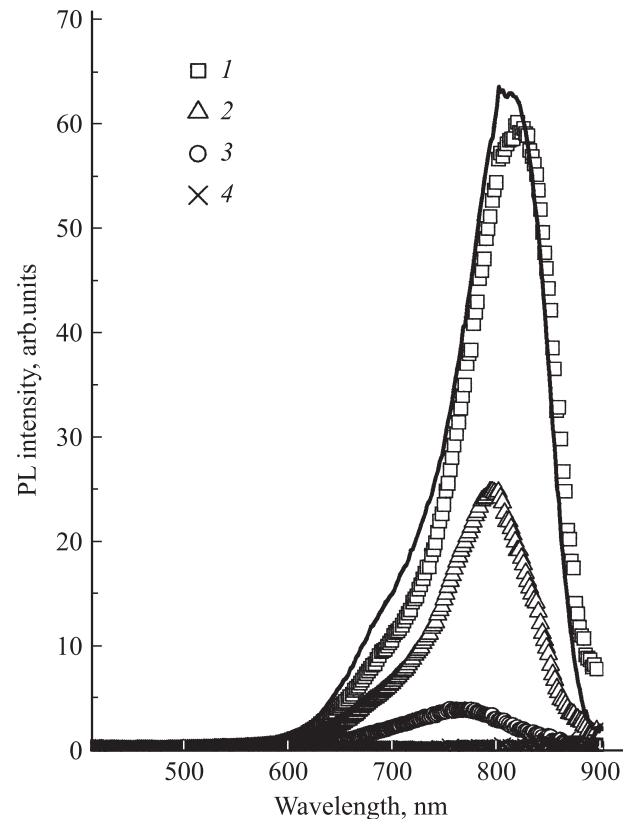


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции Si-нк до (сплошная линия) и после облучения ионами F⁺ (~ 3 d/нм) дозами, 10^{12} см^{-2} . 1 — 1, 2 — 3, 3 — 10, 4 — 30.

смещение максимума в коротковолновую сторону. При других интенсивностях торможения ионов спектры ФЛ качественно менялись аналогичным образом. Однако количественно падение ФЛ зависело от интенсивности выделения тормозных потерь. Падение максимальной интенсивности ФЛ $I_{\text{PL}}^{\text{max}}$ в зависимости от произведенных смещений для четырех случаев представлено на рис. 2. Видно, что с увеличением интенсивности торможения ионов одно и то же снижение максимума ФЛ достигается при все большем количестве произведенных смещений.

Результаты измерений рамановского рассеяния показаны на рис. 3. До облучения ионами F⁺ рядом с пиком 520 см^{-1} , обусловленным рассеянием кристаллической кремниевой подложкой, видно дополнительное рассеяние вблизи 515 см^{-1} , вызванное Si-нк (рис. 3, кривая 1). С ростом дозы ионов F⁺ интенсивность дополнительной полосы несколько снижалась, но полоса заметно расширялась в длинноволновую область (рис. 3, кривая 2). После дозы 10^{14} см^{-2} рассеяние в области 515 см^{-1} практически исчезло, а между 500 и 485 см^{-1} в спектре появилась очень слабая и размытая полоса (рис. 3, кривая 3). Известно, что рамановское рассеяние на связях Si-Si в аморфном кремнии дает широкую полосу с центром вблизи 480 см^{-1} .

Данные электронной микроскопии приведены на рис. 4. До облучения ионами F⁺ микроскопия высоко-

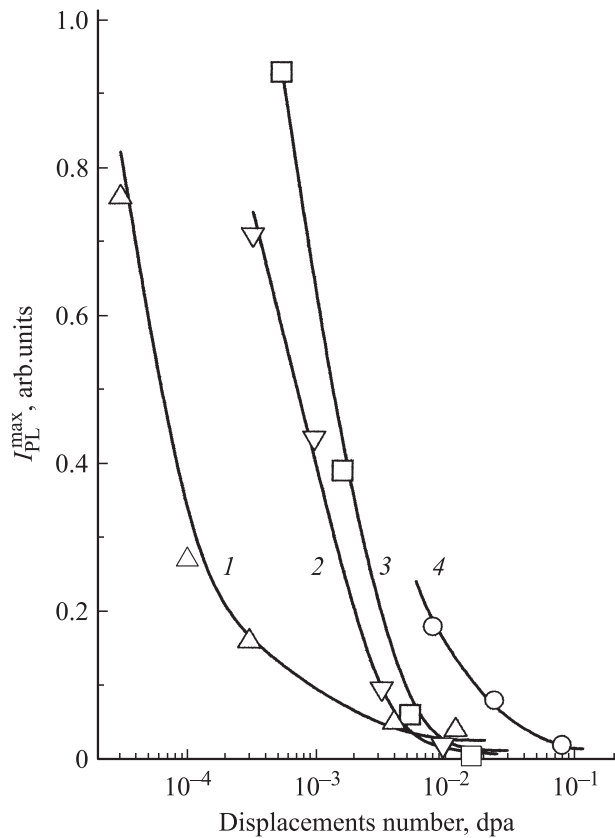


Рис. 2. Снижение интенсивности фотолюминесценции в максимуме I_{PL}^{\max} с ростом полного числа произведенных ионами смещений при интенсивностях их торможения, $d/nм$: 1 — 0.05, 2 — 1.5, 3 — 3, 4 — 4.

го разрешения выявила наличие кристаллитов размером 3–5 нм при слоевой плотности порядка 10^{12} см^{-2} (рис. 4, *a*). На темнопольных снимках были видны многочисленные рефлексы, свидетельствующие о наличии кристаллических включений, причем дифракционные кольца соответствовали кремниевой решетке. Хотя создание ионной бомбардировкой 0.003 дпа почти полностью гасила ФЛ (рис. 2), микроскопия по-прежнему выявила наличие Si-нк в слоях (рис. 4, *b*). Более того, как видно из рис. 4, *c*, они сохраняются даже после 0.01 дпа, причем, судя по темнопольному снимку, количество Si-нк по крайней мере не уменьшается. Ранее в [8] сообщалось даже о росте числа нанокристаллов под облучением ионами He^+ и быстрыми электронами. Вплоть до 0.01 дпа дифракционная картина не претерпевала заметных изменений (рис. 4, *d*), однако при высоком разрешении стало видно, что Si-нк сильно изменились (рис. 4, *e*). Их средний размер уменьшился до 2–3 нм, а структура внутри оказалась сильно повреждена, так что были различимы лишь отдельные участки с атомными плоскостями. После увеличения дозы до ~ 0.06 дпа электронно-микроскопические исследования не выявили признаков Si-нк на глубине 250 нм, где исходно находилось их максимальное количество (рис. 4, *f*).

4. Обсуждение результатов

Если принять средний размер исходных Si-нк за 4 нм, то в них содержится примерно 2000 атомов кремния. Тогда из рис. 1 и 2 следует, что быстрое падение ФЛ происходит уже при генерации в Si-нк единичных смещений. Коротковолновый сдвиг максимума ФЛ связан, видимо, с большей вероятностью поражения более крупных Si-нк и относительным увеличением вклада в эмиссию более мелких. Спад ФЛ при введении единичных смещений указывает на высокую вероятность для подвижных дефектов быть захваченными на стоки (предположительно, поверхность Si-нк) с образованием центров безызлучательной рекомбинации. И наоборот, — потери вакансий и междоузлий из-за аннигиляции внутри Si-нк не велики. Вместе с тем из рис. 2 и 5, где приведены еще и результаты некоторых ранее опубликованных исследований, видно, что гашение ФЛ при введении единичных смещений характерно только для малых интенсивностей торможения ионов (рыхлых каскадов смещений). Если же интенсивность торможения повышается, то снижение ФЛ до одного и того же уровня происходит при заметном росте суммарных потерь. Мы здесь всюду рассматриваем только ядерные потери, так как ионизация при дефектообразовании не играет существенной роли [6,7,12]. Полученный результат вполне объясним. При интенсивностях торможения более ~ 0.3 д/нм в Si-нк размером ~ 3 –5 нм одновременно могут вводиться

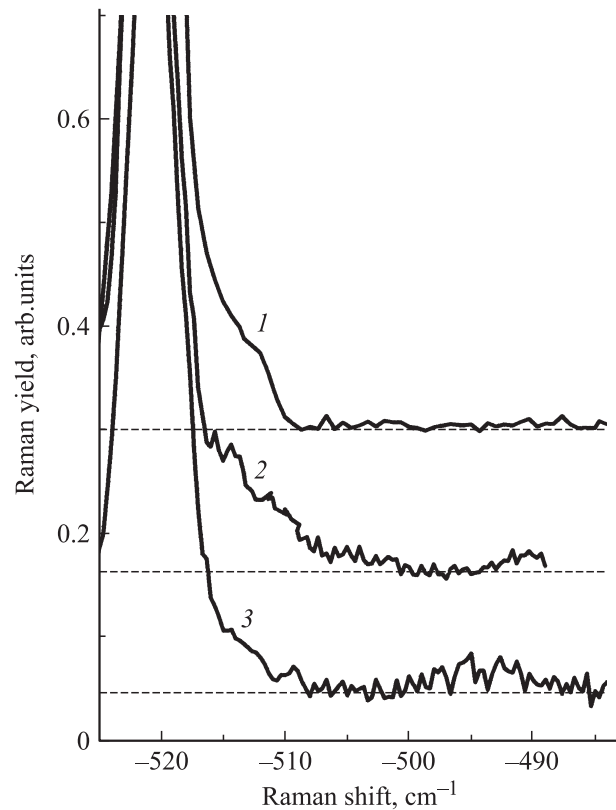


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния до (1) и после создания бомбардировкой ионами F^+ смещений: 2 — 0.002 дпа, 3 — 0.06 дпа. Пунктир — уровень фона.

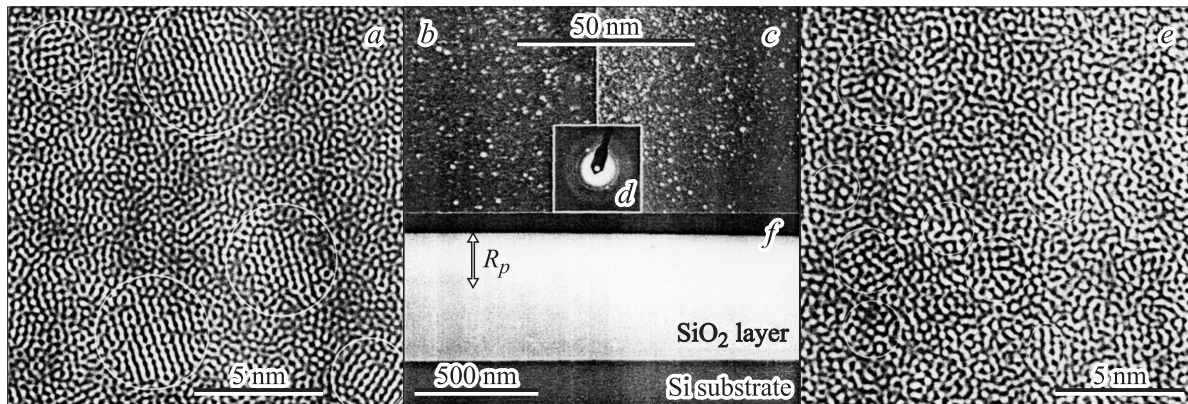


Рис. 4. Данные электронной микроскопии до и после облучения ионами F^+ : *a* — микроскопия высокого разрешения до облучения (Si-нк обведены для наглядности); *b, c* — темнопольные микроскопические изображения после создания 0.003 dpa (*b*) и 0.01 dpa (*c*); *d* — врезка, дифракционная картина для случаев (*b*) и (*c*); *e* — микроскопия высокого разрешения Si-нк после создания 0.01 dpa; *f* — электронная микроскопия поперечного среза после создания ~ 0.06 dpa; отмечена глубина R_p , где исходно находилась максимальная концентрация Si-нк.

несколько френкелевских пар. Если аннигиляция вакансий и междоузлий по каким-то причинам затруднена, то подвижные точечные дефекты должны либо стечь к поверхности Si-нк, либо образовать стабильные нарушения внутри. Согласно данным электронно-микроскопических наблюдений (рис. 4), имеют место оба конкурирующих процесса. Если бы нарушения накапливались только путем стока точечных дефектов на поверхность, то уменьшались бы видимые размеры кристаллитов при сохранении относительно неповрежденной центральной части. Реально же наблюдаются и сокращение видимых размеров Si-нк, и повреждение их структуры в целом. Согласно [13], внутри Si-нк могут существовать структурные нарушения как вакансионного, так и междоузельного типов. Возможно, появляющаяся в спектрах рамановского рассеяния слабая полоса между 500 и 485 см^{-1} (рис. 3, кривая 3) связана с нанопреципитатами Si с сильно разупорядоченной структурой, содержащей элементы дефектного кристаллического и аморфного состояний. В пользу такой трансформации говорят данные высокоразрешающей электронной микроскопии после дозы облучения 0.01 dpa (рис. 4, *e*). Отметим также, что полученный нами порог аморфизации Si-нк около 0.06 dpa при интенсивности торможения ионов ~ 3 d/нм достаточно близок к величине 0.1 dpa, соответствовавшей началу аморфизации Si-нк при облучении ионами He^+ [8], где интенсивность торможения была почти на 2 порядка ниже. Следовательно, наступление аморфизации слабо зависит от интенсивности торможения ионов. Важно просто ввести достаточное количество точечных дефектов, которые в случае рыхлых каскадов смещений закрепятся на поверхности Si-нк, а при более плотных получают возможность еще и формировать стабильные комплексы дефектов внутри. Интересно, что согласно некоторым расчетам кристаллическая решетка кремния теряет устойчивость, когда концентрация дефектов достигает примерно 20% [1,2].

Полученные данные указывают на то, что вероятность аннигиляции вакансий и междоузлий внутри замкнутого объема радиусом всего $\sim 10^{-7}$ см не очень высока. Отчасти это можно объяснить вылетом выбитых атомов Si за пределы Si-нк с оставлением вакансий внутри. В таком случае аморфизация была бы затруднена для наиболее легких ионов, передающих атомам Si минимальную энергию, а этого не наблюдается. Мы здесь не рассматриваем близкие пары Френкеля, т.е. не разделившиеся на достаточное расстояние (за вторую координационную сферу) вакансии и междоузлия. Они доминируют, когда передаваемая атомам мишени энергия близка к пороговой, например при облучении надпороговыми электронами, где затраты энергии на аморфизацию Si-нк возрастают почти в 100 раз [7,8]. Согласно существующим представлениям, фактором, сдерживающим аннигиляцию, является наличие энергетического барьера между компонентами френкелевской

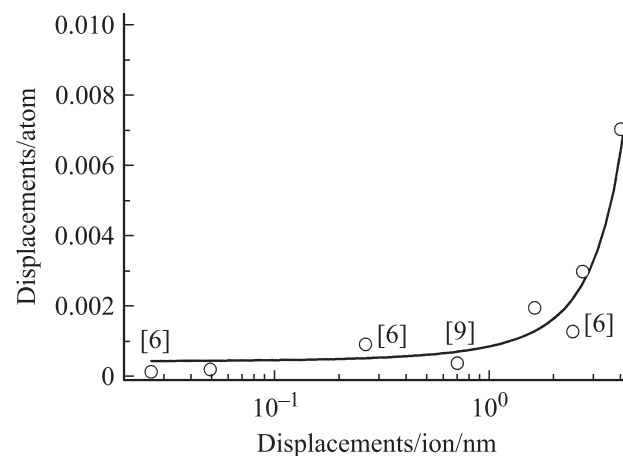


Рис. 5. Полное число смещений, соответствующих снижению максимума фотолюминесценции на 80% для разных интенсивностей торможения ионов. Приведены также данные [6,9].

пары. Действительно, в ряде исследований указывается на возможность образования в Si метастабильных пар междоузлие–вакансия, а не только дивакансий или димеждоузлий [1,2,14,15]. Согласно [14], такая пара не диссоциирует, так как энергия ее связи составляет 4.3 эВ, и в то же время для ее аннигиляции существует барьер высотой 1.1 эВ. По данным компьютерного моделирования, парные дефекты обеспечивают накопление структурных нарушений за счет переключения атомных связей, при этом оборванных связей может не оставаться [2,16]. Напомним, что оборванные связи рассматриваются как наиболее вероятные центры безызлучательной рекомбинации. Поэтому подобные нарушения могут не вносить вклад в гашение ФЛ.

5. Заключение

Уже при введении единичных смещений в Si-нк наблюдается спад интенсивности фотолюминесценции (ФЛ), обусловленной квантово-размерными ограничениями. Столь высокая эффективность гашения объясняется большой вероятностью захвата вводимых подвижных точечных дефектов близко расположенной границей Si-нк и малой вероятностью аннигиляции вакансий и междоузлий. Гашение ФЛ при единичных смещениях характерно только для малых интенсивностей торможения ионов, т.е. разреженных каскадов смещений. Если же интенсивность торможения повышается, то снижение ФЛ до одного и того же уровня происходит при заметном росте суммарных ядерных потерь. Рост интенсивности торможения соответствует введению более плотных каскадов смещений с возможностью генерации в Si-нк одновременно нескольких френкелевских пар. В такой ситуации подвижные компоненты генерируемых пар частично стекают к поверхности Si-нк, а частично формируют внутри Si-нк стабильные структурные нарушения. Для аморфизации Si-нк при комнатной температуре необходимо накопить около 0.06 дра. Интенсивность торможения ионов не играет здесь той роли, как при гашении ФЛ. Быстрая аморфизация Si-нк также говорит в пользу малой вероятности аннигиляции генерируемых вакансий и междоузлий в объеме Si радиусом порядка 10^{-7} см. Это согласуется с теоретическими представлениями о наличии между ними энергетического барьера.

Авторы признательны канд. физ.-мат. наук В.А. Стучинскому за полезное обсуждение статьи и сотрудникам Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского за имплантацию ионов фосфора.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-02-16455 и РФФИ–МНТИ (Израиль) № 06-02-72003.

Список литературы

- [1] L. Pelaz, L.A. Marques, J. Barbolla. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5947 (2004).
- [2] L.A. Marques, L. Pelaz, J. Hernandez, J. Barbolla. *Phys. Rev. B*, **64**, 045 214 (2001).

- [3] D.K. Yu, R.Q. Zhang, S.T. Lee. *Phys. Rev.*, **65**, 245 417 (2002).
- [4] A. Cheung, G. de M. Azevedo, C.J. Glover, D.J. Liewellyn, R.G. Ellimann, G.J. Foran, M.C. Ridgway. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 278 (2004).
- [5] J.C. Barbour, D. Dimos, T.R. Guillinger, M.J. Kelly. *Nanotechnology*, **3**, 202 (1992).
- [6] L.G. Jacobsohn, B.L. Bennett, D.W. Cooke, R.E. Muenchausen, M. Nastasi. *J. Appl. Phys.*, **97**, 033 528 (2005).
- [7] G.A. Kachurin, M.-O. Ruault, A.K. Gutakovsky, O. Kaitasov, S.G. Yanovskaya, K.S. Zhuravlev, H. Bernas. *Nucl. Instr. Meth. B*, **147**, 356 (1999).
- [8] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, М.-О. Руault, А.К. Гутаковский, К.С. Журавлев, О. Кайтасов, Н. Бернас. *ФТП*, **34**, 1004 (2000).
- [9] D. Pacifici, E.C. Moreira, G. Franzo, V. Martorino, F. Priolo, F. Iacona. *Phys. Rev. B*, **65**, 144 109 (2002).
- [10] A.L. Tchebotareva, M.J.A. de Dood, J.S. Bitten, H.A. Atwater, A. Polman. *J. Luminesc.*, **114**, 137 (2005).
- [11] Г.А. Качурин, С.Г. Черкова, В.А. Володин, Д.М. Марин, Д.И. Тетельбаум, Н. Becker. *ФТП*, **40**, 75 (2006).
- [12] S. Cheylan, N. Langford, R.G. Elliman. *Nucl. Instr. Meth. B*, **166–167**, 851 (2000).
- [13] Y.Q. Wang, R. Smirani, G.G. Ross. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 221 920 (2005).
- [14] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. Diaz de la Rubio. *Phys. Rev. B*, **55**, 14 279 (1997).
- [15] T. Motooka. *Phys. Rev. B*, **49**, 16 367 (1994).
- [16] D.M. Stock, B. Weber, K. Gaertner. *Phys. Rev. B*, **61**, 8150 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of the ion energy loss rate on the defect formation at implantation in silicon nanocrystals

G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, D.V. Marin, A.K. Gutakovsky, A.G. Cherkov, V.A. Volodin

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The effect of bombardment with He^+ , F^+ and P^+ ions of different energies on the photoluminescence and structure of Si nanocrystals has been studied. For low ion energy loss rates even individual atom displacements were found to quench the photoluminescence. However, while the energy loss rate increases the photoluminescence quenching is found to be in line with the increase in nuclear losses of the ions. For the loose displacement cascades the mobile defects are considered to sink predominantly to Si nanocrystal surface, where they form the non-radiative recombination centers. For more dense cascades a part of the point defects may form the structural imperfections inside nanocrystals. Accumulation of ~ 0.06 displacements per atom is sufficient to amorphize Si nanocrystals at 20°C with no dependence on the ion energy loss rate observed. A low probability for vacancy and interstitial annihilation inside Si nanocrystals is noted and ascribed to the presence of repulsive barrier.