

06:07:09

Сравнительный фотолюминесцентный анализ точечных дефектов в SiO₂, индуцированных имплантацией ионов Ar⁺ и облучением нейтронами

© И.П. Щербаков, А.Е. Чмель[†]

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

[†] E-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 27 ноября 2018 г.

Принято к публикации 4 декабря 2018 г.

Внедрение ионов Si⁺ и других элементов в аморфный диоксид кремния при их взаимодействии вызывает повреждение структурных связей, наблюдаемых по полосам колебательных спектров. Оптических переходов беспримесный SiO₂ не имеет, но при внедрении ионов/нейтронов в спектре фотолюминесценции появляются полосы наведенных точечных дефектов. Проведено сравнение генерации активных в фотолюминесценции дефектов потоками ионов Ar⁺ и тепловых нейтронов. Показано, что характер повреждения структуры связан как со спецификой синтеза/обработки материала, так и с особенностями взаимодействия с веществом ионов (атомные столкновения) и нейтронов (столкновения с ядрами атомов).

DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47392.17610

Внедрение ионов Si⁺ и других элементов в аморфный диоксид кремния при взаимодействии с материалом матрицы создает химические соединения или кластеры/нанокристаллы, необходимые для получения поверхностных слоев с заданными свойствами [1]. При имплантации ионов происходят множественные разрывы межатомных связей [2]. Возникающие стабильные дефекты проявляются в колебательных спектрах [3]. Фотолюминесценция (ФЛ) в чистом SiO₂ отсутствует, поскольку в нем нет оптических переходов. Однако при синтезе и/или переработке SiO₂, а также при внедрении частиц (ионов, нейтронов) происходит образование активных в ФЛ центров вследствие разрывов межатомных связей и структурной перестройки с образованием точечных дефектов. В настоящей работе оптически активные дефекты в SiO₂ создавались имплантацией ионов Ar⁺ с энергией 40 keV и облучением тепловыми нейтронами, исключаяющими модификацию химического состава поверхностного слоя.

Образцами служили пластины, полученные плавлением в кислородно-водородной горелке (*f*-SiO₂), и синтезированные методом MCVD (modified chemical vapor deposition) волокна (SiO₂^{MCVD}). Спектры ФЛ возбуждались с помощью ультрафиолетового светодиода LED UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 nm и записывались на высокочувствительном оптоволоконном спектрометре с ультрафиолетовым рассеянием света AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM производства фирмы AVANTES.

На рис. 1 показаны спектры ФЛ *f*-SiO₂ до и после имплантации ионов Ar⁺. Присутствие в спектре исходного образца нескольких полос указывает на наличие точечных дефектов в плавленом материале. Доминирующая полоса 510 nm, принадлежащая центрам с вакансией нейтрального кислорода (neutral oxygen vacancy, NOV

[≡ Si–Si ≡]) [4,5], имеет некоторую асимметрию, которая растет при увеличении дозы имплантации (*D*), и при максимальной дозе 1 · 10¹⁶ Ar⁺/cm² трансформируется в выраженный дублет с максимумами при 496 и 537 nm. Эволюция дублета хорошо прослеживается при разложении спектра по контурам Лорентца. Интенсивность компонент сначала симбатно растет с увеличением дозы имплантации, а после достижения *D* = 5 · 10¹⁵ Ar⁺/cm² начинает уменьшаться.

Слабый дублет 620–660 nm, принадлежащий дырочным центрам с немостиковым кислородом (non-bridging oxygen hole center, NBOHC [≡ Si–O⁻]) [6,7], отсутствовал в спектре до имплантации, появлялся при малых дозах, а затем полностью исчезал при *D* > 1 · 10¹⁵ Ar⁺/cm².

Уменьшение концентрации дефектов при больших дозах имплантации связано с их рекомбинацией при повышении температуры мишени в результате взаимодействия ионов с матрицей [8]. Одинаковое поведение пар пиков в обоих дублетах 496–537 nm и 620–660 nm свидетельствует об их принадлежности к дефектам одинакового строения (NOV и NBOHC соответственно), но находящихся в двух модификациях нарушенного строения силикатной матрицы с различными отступлениями от равновесной стехиометрии [9]. Ранее авторы [10] наблюдали полосы двух структурных вариантов NBOHC в спектре ФЛ наночастиц аморфного SiO₂.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ волокон SiO₂^{MCVD}, подвернутых облучению тепловыми нейтронами. До облучения в спектре присутствует единственная очень слабая полоса 537 nm, что указывает на совершенную стехиометрию материала. Интенсивность полосы многократно возросла под действием нейтронов. Как и в случае имплантации, после облучения также появилась полоса на длине волны 650 nm, причем ее интенсивность была намного выше, чем интенсивность полосы 537 nm,

т. е. воздействие нейтронов привело к появлению таких же точечных дефектов, как при имплантации ионов инертного аргона. Однако их концентрации оказались в обратном соотношении: облучение нейтронами вызвало преимущественный рост центров НВОНС. Объяснение этого факта, по-видимому, кроется в значительно боль-

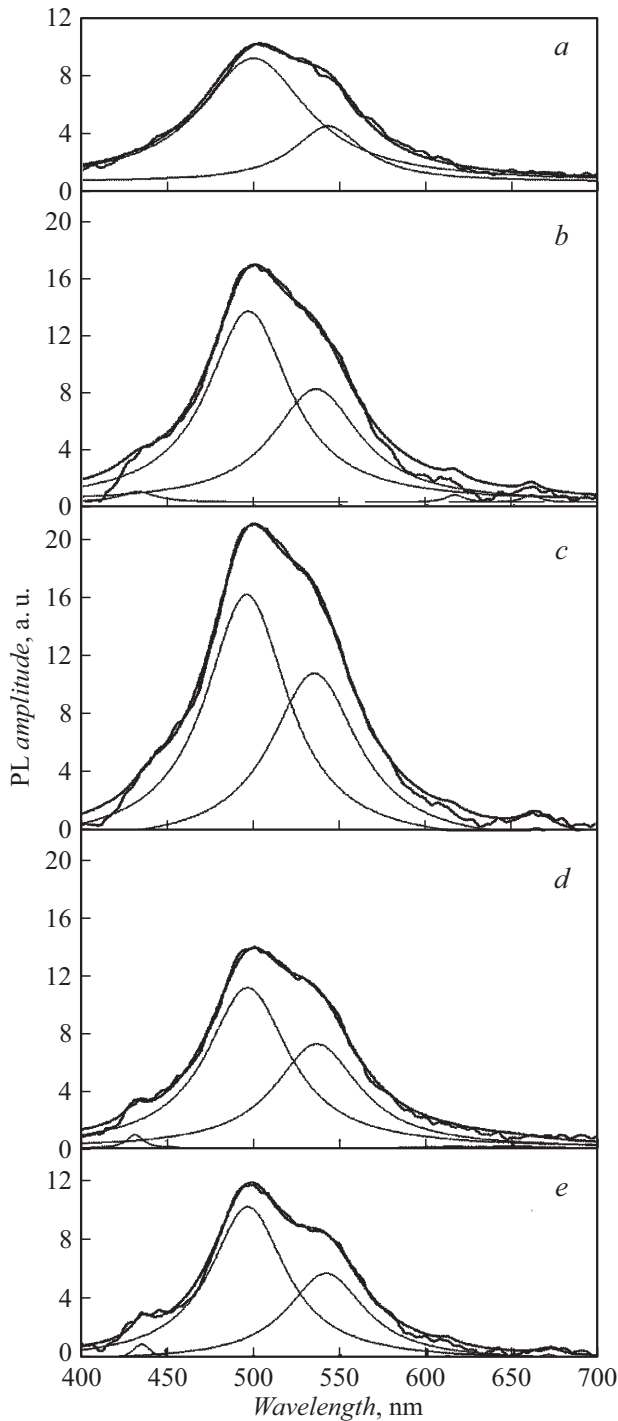


Рис. 1. Спектры ФЛ $f\text{-SiO}_2$ до (a) и после имплантации ионов Ag^+ с дозами $1 \cdot 10^{14}$ (b), $1 \cdot 10^{15}$ (c), $5 \cdot 10^{15}$ (d), $1 \cdot 10^{16} \text{Ag}^+/\text{cm}^2$ (e). Тонкие линии — контуры Лоренца, жирные линии — экспериментальный спектр, гладкие жирные линии — аппроксимация спектра.

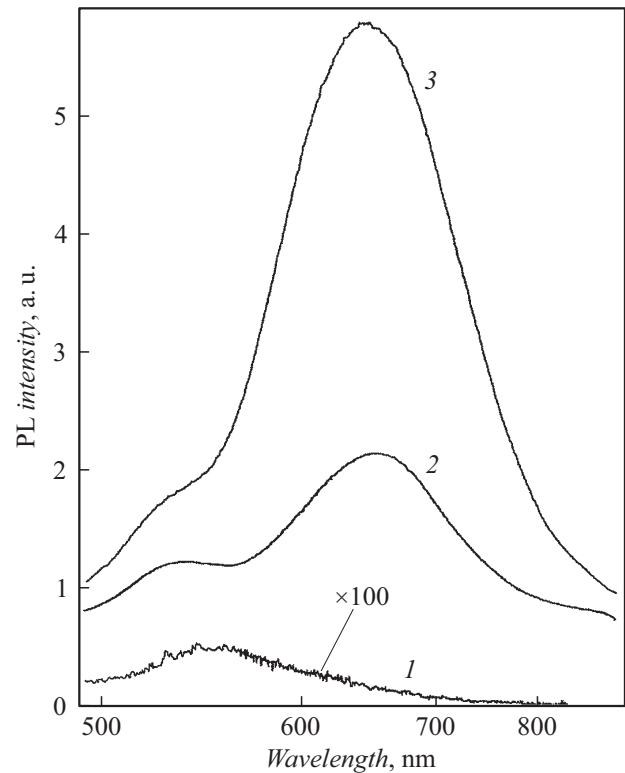


Рис. 2. Спектры ФЛ $\text{SiO}_2^{\text{MCVD}}$ до (1) и после облучения нейтронами с дозами $8.6 \cdot 10^{18}$ (2) и $2.6 \cdot 10^{19} \text{n/cm}^2$ (3).

шей концентрации гидроксильных групп в $\text{SiO}_2^{\text{MCVD}}$, чем в $f\text{-SiO}_2$ (~ 130 и $\sim 35 \text{ppm}$ соответственно). Влияние содержания групп OH на спектр ФЛ диоксида кремния отмечалось во многих работах [11–13]. В [12] был предложен механизм, препятствующий образованию центров NOV в SiO_2 , богатом гидроксильными группами.

Отсутствие дублетов полос дефектов в спектре необлученного образца указывает, с одной стороны, на структурную однородность материала, полученного методом MCVD, в котором мультивариантный механизм [10] формирования точечных дефектов не работает. С другой стороны, в отличие от заряженных ионов действие нейтронов не может эффективно создавать многообразие дефектов, поскольку нейтральные частицы взаимодействуют только с ядрами и не ионизируют атомы с образованием сложных структур. Таким образом, повреждение силикатной сетки потоком частиц зависит не только от ее исходного структурного совершенства, но и от характера взаимодействия: атомного при имплантации или ядерного при нейтронном воздействии.

Список литературы

- [1] Гисматулин А.А., Камаев Г.Н. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 11. С. 73–81.
- [2] Chinellato V., Gottardi V., Lo Russo S., Mazzoldi P., Nicoletti F., Pollato P. // Rad. Eff. 1982. V. 65. N 1-4. P. 31–39.

- [3] Забежайлов М.О., Томащук А.Л., Николин И.В., Плотниченко В.Г., Крюкова Е.Б., Колташев В.В. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 12. С. 16–20.
- [4] Flores F., Aceves M., Domínguez C., Falcony C. // Superficies y Vacío. 2005. V. 18. N 2. P. 7–13.
- [5] Zhang J.-Y., Bao X.-M., Li N.-Sh., Song H.-Z. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. N 7. P. 3609–3615.
- [6] Cheang-Wong J.C., Oliver A., Roiz J., Hernández J.M., Rodríguez-Fernández L., Morales J.G., Crespo-Sosa A. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2001. V. 175-177. P. 490–494.
- [7] Zhao Y., Hou Sh., Liang X.J., Fang L.G., Sheng G.H., Xu F. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 160-162. P. 1450–1457.
- [8] Козлов Э.В., Рябчиков А.И., Шаркеев Ю.П., Курзина И.А., Степанов И.Б., Фортуна С.В., Сивин Д.О., Прокопова Т.С., Мельник И.А. // 5-й Междунар. уральский семинар „Радиационная физика металлов и сплавов„ Сб. трудов. Снежинск, 2003. С. 28–29.
- [9] Tetelbaum D.I., Gorshkov O.N., Ershov A.V., Kasatkin P., Kamin V.A., Mikhaylov A.N., Belov A.I., Gaponova D.M., Pavesi L., Ferraioli L., Finstad T.G., Foss S. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. N 1. P. 333–337.
- [10] Vaccaro L., Cannas M., Radzig V. // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 355. N 18-21. P. 1020–1023.
- [11] Morimoto Y., Weeks R.A., Barnes A.V., Tolk N.H. // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 196. P. 106–112.
- [12] Kawaguchi Y. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 14. P. 9721–9724.
- [13] Zhu M., Han Y. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. N 10. P. 5386–5391.