

Ионно-лучевая модификация локальных люминесцентных свойств гексагонального нитрида бора

© Ю.В. Петров,¹ О.А. Гогина,¹ О.Ф. Вывенко,¹ S. Kovalchuk,² K. Bolotin,² K. Watanabe,³ T. Taniguchi³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Free University of Berlin,
114195 Berlin, Germany

³ National Institute for Materials Science,
305-0047 Tsukuba, Ibaraki, Japan
e-mail: y.petrov@spbu.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2022 г.

В окончательной редакции 30 марта 2022 г.

Принято к публикации 30 марта 2022 г.

Гексагональный нитрид бора является перспективным материалом для современной оптоэлектроники, дефекты в котором могут служить однофотонными источниками света. Исследована модификация люминесцентных свойств нитрида бора посредством локального воздействия сфокусированным пучком ионов галлия и гелия. Показано, что интенсивность катодолуминесценции в области зона-зонного излучения монотонно уменьшается с увеличением дозы воздействия обоих типов ионов, а полоса люминесценции около 2 eV может разгораться после воздействия ионов гелия с определенными дозами. Эффект полного погасания люминесценции в результате приповерхностного воздействия ионами галлия использован для оценки величины длины диффузии неравновесных носителей заряда.

Ключевые слова: точечные дефекты, катодолуминесценция, гелиевый ионный микроскоп, неравновесные носители заряда.

DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52778.66-22

Введение

Разработка однофотонных источников света является одним из приоритетных направлений в развитии современных технологий квантовой информатики и криптографии. В качестве таких однофотонных источников, работающих в видимом диапазоне, могут применяться точечные дефекты в широкозонных полупроводниках [1], в частности в алмазе [2] или карбиде кремния [3,4]. Одним из наиболее перспективных материалов для разработки однофотонных источников считается гексагональный нитрид бора (hBN) [5], обладающий шириной запрещенной зоны 6.08 eV [6] и широким набором дефектов, предоставляющих возможность получения фотонов с различными энергиями. К настоящему моменту разработано несколько технологий формирования в нитриде бора точечных дефектов, которые являются центрами излучательной рекомбинации. Среди прочих, используются облучение ионным пучком, которое приводит к образованию радиационно-индуцированных точечных дефектов [7], а также стимулированное электронными или ионными пучками осаждение углерода [8]. Следующим этапом на пути создания однофотонных излучателей является изготовление устройства с локализованным в нем одиночным точечным дефектом [9]. Для получения таких устройств и локализации дефектов могут применяться методы электронной и фотолитографии совместно с травлением в плазме, либо распыление сфокусирован-

ным ионным пучком. Таким образом, обработка нитрида бора сфокусированным ионным пучком может быть использована как для создания люминесцирующих точечных дефектов, так и для локализации таких центров свечения при производстве отдельного устройства.

Среди систем со сфокусированным ионным пучком наибольшее распространение получили системы на основе жидкометаллического источника ионов галлия, которые позволяют локально модифицировать свойства областей образцов размерами порядка десятка нанометров. Однако данные по влиянию такого облучения на люминесценцию нитрида бора в литературе отсутствуют и потому исследования в этом направлении представляют определенный интерес.

Еще больший интерес представляет использование обработки легкими ионами инертных газов и, прежде всего, гелия, которая может быть осуществлена с помощью сканирующего ионного гелиевого микроскопа. Помимо более высокого пространственного разрешения по сравнению с галлиевым ионным микроскопом атомы гелия в материале не обладают электрической активностью и создают большое количество собственных дефектов структуры, один из видов которых, как упоминалось выше, может обладать свойствами источников одиночных фотонов.

В настоящей работе впервые проведено исследование влияния облучения сфокусированными пучками ионов галлия и гелия на люминесцентные свойства гексаго-

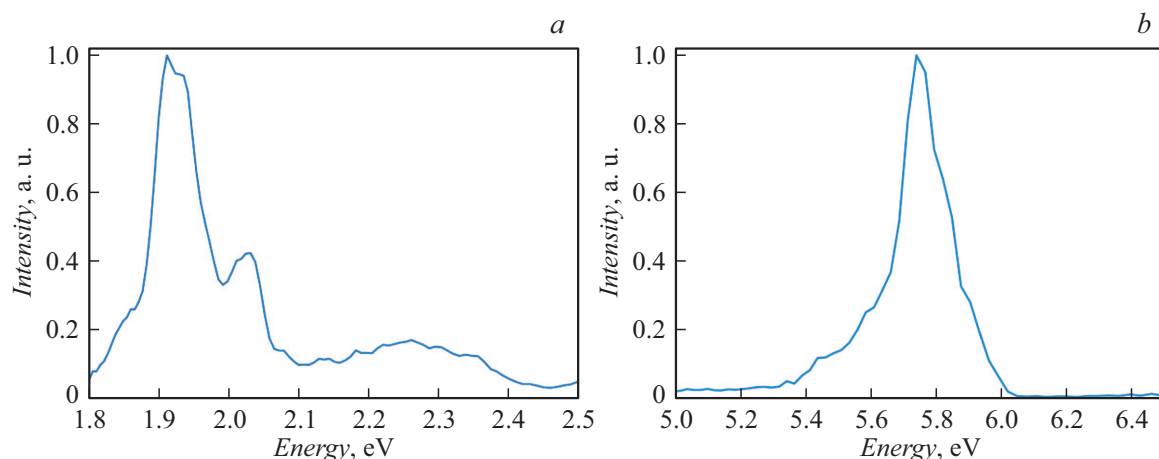


Рис. 1. Нормированные на максимум спектры КЛ исходного образца hBN: *a* — полоса 1.9 eV; *b* — полоса 5.7 eV.

нального нитрида бора. Установлено, что воздействие ионами галлия с увеличением дозы облучения приводит к уменьшению и полному погашению интенсивности всех зарегистрированных полос люминесценции, что может быть использовано для оценки диффузионной длины неравновесных носителей заряда. В то же время при определенных дозах облучения ионами гелия возможно достичь увеличения интенсивности полосы люминесценции 2 eV, которая приписывается центру люминесценции, рассматриваемому как один из вариантов источников одиночных фотонов в hBN.

1. Методы эксперимента

В настоящей работе исследовались образцы, представляющие собой тонкие монокристаллы hBN, перенесенные на подложку Si₃N₄/Si после отслаивания от объемного кристалла. Толщина образцов была определена с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и составляла от 14 до 170 nm.

Исследование методом катодолуминесценции (КЛ) проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 40VP, оборудованного системой регистрации КЛ Gatan Mono CL3+. Спектры КЛ регистрировались в диапазоне длин волн 200–700 nm при возбуждении электронами с энергией 5 keV в режиме непрерывного сканирования электронным пучком. Во избежание модификации образца электронным пучком каждое сканирование проводилось на новом участке образца. Время регистрации одной точки спектра варьировалось в диапазоне от 0.5 до 2 s, при спектральном разрешении порядка 1–2 nm.

Облучение сфокусированным пучком ионов галлия проводилось с использованием двулучевой системы Zeiss Auriga с энергией ионов 30 keV и дозами в диапазоне от $5.6 \cdot 10^{12}$ до $1.1 \cdot 10^{15}$ cm⁻². Локальное облучение сфокусированным пучком ионов гелия проводилось с помощью гелиевого ионного микроскопа Zeiss Orion

Plus с энергией ионов 30 keV и дозами в диапазоне от $5 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻².

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры КЛ, характерные для исходных кристаллов hBN независимо от их толщины. В спектрах наблюдалось только две полосы люминесценции с энергиями максимума около 1.9 и 5.7 eV. При увеличении толщины слоя hBN наблюдалось увеличение интенсивности обеих полос КЛ.

Зависимость интегральной интенсивности наблюдаемых полос КЛ от дозы облучения ионами Ga для образца толщиной 170 nm представлена на рис. 2.

Как видно из рисунка, для обеих спектральных полос КЛ доля их остаточной интенсивности уменьшалась при увеличении дозы облучения. При минимальной использованной дозе она составляла лишь 5 и 10% от исходной интенсивности для полос 1.9 и 5.7 eV соответственно.

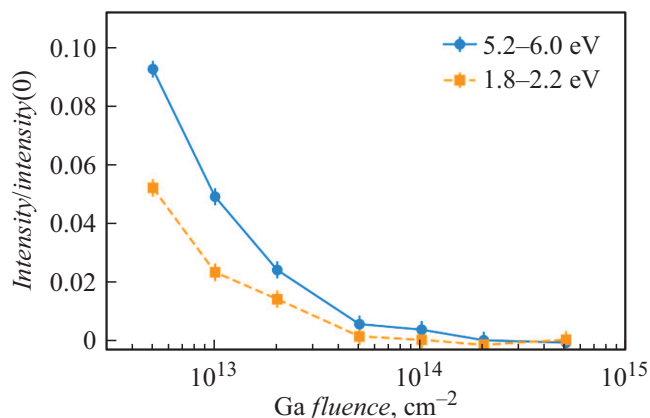


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности КЛ в различных спектральных диапазонах от дозы облучения ионами галлия. Значения интенсивности нормированы на интенсивность соответствующих полос КЛ в необлученном образце.

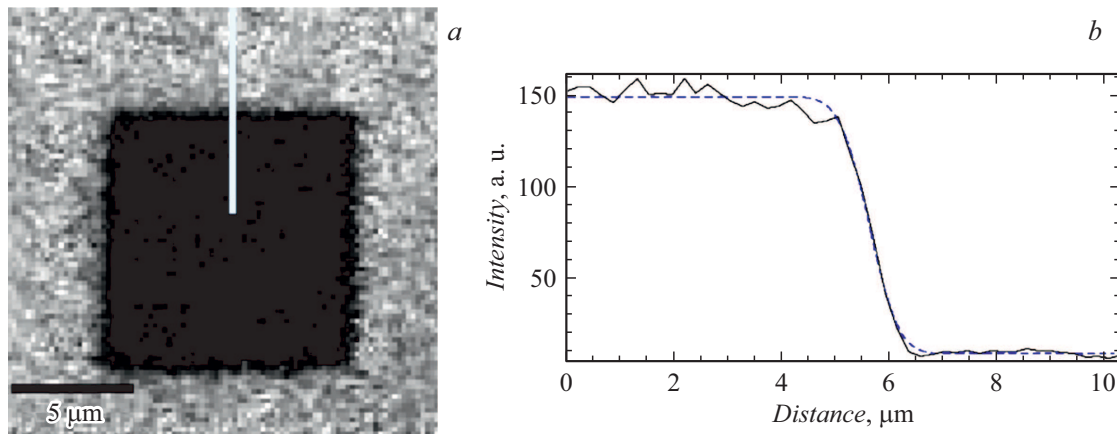


Рис. 3. *a* — карта КЛ, темный квадрат соответствует области, облученной ионами галлия (доза облучения $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$); *b* — профиль интенсивности КЛ, построенный вдоль вертикальной линии, перпендикулярной краю облученной области (сплошная линия) и аппроксимация профиля функцией ошибок (штриховая линия).

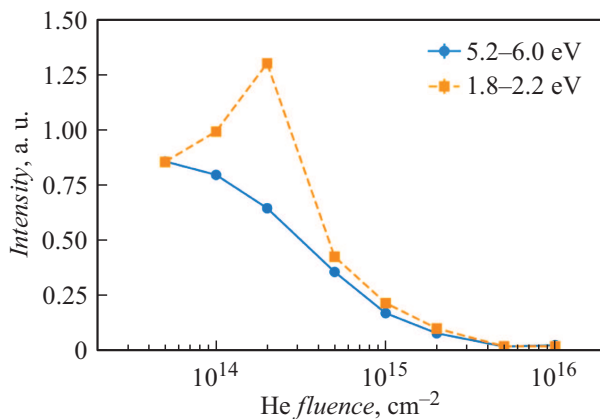


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности КЛ в различных спектральных диапазонах от дозы облучения ионами гелия. Значения интенсивности нормированы на интенсивность соответствующих полос КЛ в необлученном образце.

На карте КЛ также наблюдалось уменьшение яркости облученных областей. Пример такой карты приведен на рис. 3, *a*.

В случае облучения ионами гелия (рис. 4) наблюдалось уменьшение интенсивности полосы КЛ 5.7 eV, в то время как интенсивность полосы 1.9 eV менялась немонотонно и при дозе $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ превышала интенсивность той же полосы в необлученном образце приблизительно на 30%.

Необходимо также отметить, что снижение интенсивности КЛ при увеличении дозы облучения ионами гелия происходило существенно медленнее, чем в случае облучения ионами галлия.

3. Обсуждение

Полоса КЛ с максимумом около 5.7 eV ранее наблюдалась в спектре hBN и может быть приписана зона-

зонному переходу [10]. Полоса с максимумом около 1.9–2.1 eV обычно приписывается точечным дефектам, а в качестве центра люминесценции предлагается дефект типа вакансии бора V_B [11,12]. Помимо этого, в литературе в качестве центров люминесценции с близкой энергией упоминаются сложные комплексы дефектов [12,13].

Уменьшение интенсивности КЛ после облучения ионами галлия (рис. 2), очевидно, обусловлено внедрением атомов галлия и генерацией радиационных дефектов, по крайней мере, часть из которых являются центрами безызлучательной рекомбинации неравновесных электронов и дырок, генерируемых электронным пучком. Согласно численному моделированию методом Монте-Карло с использованием пакета SRIM [14], проекционная длина ионов галлия составляет около 27 nm, а максимальная концентрация ионно-индуцированных вакансий в h-BN при облучении ионами галлия с энергией 30 keV наблюдается на глубине порядка 17 nm. Для дозы $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ средняя локальная концентрация атомов галлия в этой области составляет около 10^{18} cm^{-3} , а концентрации сгенерированных вакансий бора и азота, которые практически совпадают, соответствуют 0.06 дефектов на атом материала без учета их рекомбинации. Таким образом, в образце толщиной 170 nm в результате облучения ионами галлия образуется приповерхностный нарушенный слой, толщина которого не превышает 20% от толщины образца, при этом происходит несоразмерно большее падение интенсивности КЛ в 10–20 раз при минимальной дозе облучения и полное ее погасание при больших дозах.

Для оценки функции возбуждения электронно-дырочных пар по глубине образца было проведено моделирование процесса рассеяния электронов в нитриде бора методом Монте-Карло с помощью программного пакета CASINO [15] и рассчитана зависимость удельных потерь энергии электрона на единицу длины пробега. Результат такого расчета для образца hBN толщиной 170 nm на подложке Si_3N_4 толщиной 150 nm при облу-

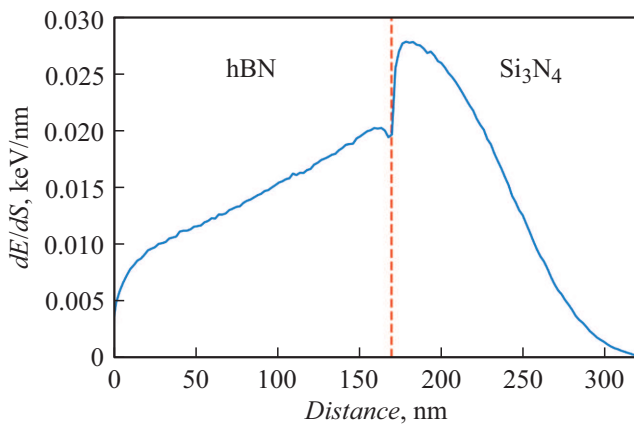


Рис. 5. Зависимость удельных потерь энергии в образце hBN на подложке Si₃N₄ для электронов с энергией $E = 5$ keV от глубины, рассчитанная методом Монте-Карло. Штриховая линия соответствует границе между hBN и Si₃N₄.

чения пучком электронов с энергией 5 keV представлен на рис. 5.

Как видно из полученных данных, функция генерации растет в слое нитрида бора по мере увеличения глубины и достигает своего максимального значения только в подложке нитрида кремния. Из полученной зависимости также следует, что 90% общего количество неравновесных электронно-дырочных пар возбуждается глубже нарушенного приповерхностного слоя, т.е. в той части нитрида бора, которая не затронута ионным облучением.

Усиление поглощения, рассеяния и внутреннего отражения в облученном галлием слое образца является простейшим объяснением уменьшения интенсивности люминесценции во всем исследованном спектральном диапазоне. Однако каких-либо заметных изменений оптической прозрачности участков образца, облученных ионами галлия с дозой до $5 \cdot 10^{14}$ см⁻², при наблюдении в оптический микроскоп выявлено не было, в то время как интенсивность КЛ уменьшалась более чем на порядок величины.

Для полосы КЛ 5.7 eV, положение которой близко к ширине запрещенной зоны hBN, значительное уменьшение интенсивности возможно, если коэффициент поглощения близок к обратной толщине дефектного слоя, т.е. больше, чем $3 \cdot 10^5$ см⁻¹. Однако, согласно данным по спектрам оптического поглощения [16,17], несмотря на разброс опубликованных разными авторами значений, для энергии главного пика КЛ при 5.7 eV (рис. 1) значение коэффициента поглощения значительно меньше и наблюдаемое падение интенсивности в результате имплантации ионами галлия трудно объяснить тем, что регистрировалось лишь излучение из приповерхностного слоя, а излучение, сгенерированное на большей глубине, не могло быть зарегистрировано из-за самопоглощения в образце.

Излучение полосы 1.9 eV практически не поглощается в материале, а увеличение интенсивности при увеличе-

нии толщин образцов позволяет предположить, что ответственные за данную полосу центры люминесценции распределены по всему объему. Падение интенсивности полос 1.9 и 5.7 eV после облучения можно объяснить в предположении об уменьшении концентрации неравновесных носителей в объеме образца вследствие их быстрой диффузии в модифицированную приповерхностную область, характеризующуюся высоким темпом рекомбинации.

Свойства системы с тонким приповерхностным слоем повышенной рекомбинации в условиях равенства количества генерируемых носителей обоих знаков, подобны хорошо известному случаю поверхностной рекомбинации, для которой имеется простое аналитическое описание. Средняя концентрация электронно-дырочных пар при однородной генерации G , пластины толщиной d дается выражением [18]:

$$\Delta n = G\tau \left(1 - \frac{S(L/d) \operatorname{sh}(d/L)}{S \operatorname{ch}(d/L) + \operatorname{sh}(d/L)} \right), \quad (1)$$

где $S = sL/D$, s — скорость поверхностной рекомбинации, L — диффузионная длина, D — коэффициент диффузии, τ — время жизни носителей заряда. Из этого выражения видно, что концентрация неравновесных носителей убывает с увеличением скорости поверхностной рекомбинации в результате диффузии электронно-дырочных пар, сгенерированных по всей толщине слоя нитрида бора, в имплантированную галлием приповерхностную область, что объясняет наблюдаемое уменьшение интенсивности исследованных полос КЛ. Вместе с тем формула (1) показывает, что при малых значениях $L < d$ концентрация носителей не может достигнуть нуля даже при бесконечно больших S и, следовательно, не может объяснить погасание КЛ, наблюдаемое в эксперименте. Последнее условие может выполняться только для тонкой пластины, когда $d \ll L$, и это выражение сводится к:

$$\Delta n = G\tau \left(\frac{d/L}{S + d/L} \right). \quad (2)$$

Исходя из этого, можно сделать вывод, что длина диффузии неравновесных носителей заряда в направлении, перпендикулярном слоям нитрида бора, значительно превышает толщину образца в 170 nm.

Вместе с тем в рамках модели рекомбинации носителей в приповерхностном слое не удастся объяснить, почему падение интенсивности, связанной с дефектами люминесценции, заметно больше, чем межзонной. Точная причина этого различия пока не известна. Можно только предположить, что имеется дополнительный механизм, который связан с наличием взаимодействия радиационных дефектов с дефектами, ответственными за примесную полосу КЛ, приводящий к пассивации последних. В результате облучения тяжелыми ионами галлия образуется большое количество вакансий и междоузлий. Междоузельные атомы как азота, так и бора чрезвычайно подвижны уже при комнатной температуре,

как это следует из результатов теоретических расчетов для hBN [12]. Они могут проникать на значительную глубину от области имплантации и рекомбинировать с вакансиями, которые, как упоминалось выше, рассматриваются в качестве центров люминесценции 1.9 eV. В результате количество вакансий в необлученной части образца уменьшится. При этом в приповерхностном слое при имплантации столь тяжелых ионов как галлий вокруг траектории первичной частицы образуется область разупорядочения, содержащая высокую концентрацию точечных дефектов. Созданные в данной области вакансии, которые в отличие от междоузельных атомов гораздо менее подвижны при комнатной температуре [12], могут входить в состав комплексов, включающих несколько простейших дефектов, включая имплантированные атомы галлия. Такие комплексы, по-видимому, и ответственны за высокую скорость безызлучательной рекомбинации.

В плоскости слоев длина диффузии может быть оценена из профилей сигнала КЛ, построенных перпендикулярно границам облученной области. Один из таких профилей и его аппроксимация функцией ошибок приведены на рис. 3, *b*. Усреднение по нескольким профилям, перпендикулярным границе облученной области дает оценку размытия профиля в 680 ± 90 nm. Это размытие может быть обусловлено тремя факторами: рассеянием ионов за пределы облучаемой области, размытием функции генерации КЛ, связанным с рассеянием электронов, и диффузией неравновесных носителей заряда. Рассеяние ионов за пределы облучаемой области, согласно результатам численного моделирования, составляет порядка 20 nm. Функция генерации КЛ в плоскости, согласно результатам численного моделирования, может быть описана двумерной гауссовой функцией с шириной на половине высоты, равной 18 nm. Таким образом, полученная оценка размытия профиля определяется в основном длиной диффузии неравновесных носителей заряда в плоскости слоев гексагонального нитрида бора, что позволяет предположить, что длина диффузии носителей заряда в плоскости составляет порядка нескольких сотен нанометров.

В случае облучения ионами гелия наблюдаемое уменьшение интенсивности зона-зонного излучения, также как и в случае с облучением ионами галлия, вызвано возникновением дополнительных каналов рекомбинации, обусловленных присутствием радиационно-индуцированных дефектов. В отличие от случая облучения ионами галлия, проекционная длина для ионов гелия с энергией 30 keV составляет порядка 240 nm, следовательно, для исследуемых образцов глубина проникновения превышает толщину слоя hBN. Количественная оценка концентрации ионно-индуцированных дефектов для использованных в настоящей работе доз облучения при облучении гелием дает значения концентрации в том же диапазоне, что и при облучении галлием. Тем не менее в случае облучения гелием наблюдается гораздо более медленное уменьшение интенсивности КЛ при

увеличении дозы. Данный эффект может быть связан с тем, что в отличие от ионов галлия при облучении легкими ионами гелия каскады столкновений отсутствуют и вдоль траектории первичного иона создаются отдельные невзаимодействующие точечные дефекты. Как результат генерация сложных комплексов дефектов при воздействии ионов гелия начинает происходить при значительно больших дозах, чем для ионов галлия.

Возрастание интенсивности полосы 1.9 eV при малых дозах облучения ионами гелия позволяет предположить, что образуются соответствующие центры люминесценции, которыми, согласно высказанному в работе [12] предположению, могут быть вакансии бора. Немонотонный характер этой зависимости свидетельствует о существовании конкурирующих процессов, которые усиливаются при увеличении дозы облучения. Такого рода процессами могут быть рекомбинация вакансий с междоузлиями при относительно небольших дозах облучения и описанное выше образование сложных дефектных комплексов при наибольших дозах.

Выводы

Исследование влияния облучения ионами галлия и гелия на люминесцентные свойства гексагонального нитрида бора показывает, что в результате такого облучения имеет место уменьшение интенсивности зона-зонного излучения, в то время как характер изменения интенсивности красной люминесценции, связываемой с дефектами, зависит как от сорта ионов, так и от дозы облучения. Облучение ионами галлия приводит к образованию центров безызлучательной рекомбинации, которые могут быть связаны как с образованием комплексов дефектов, возникающих при облучении более тяжелыми ионами, так и присутствием имплантированного галлия в исследуемом материале. Относительно небольшие размеры области рассеяния ионов галлия позволили провести оценку длины диффузии неравновесных носителей заряда в гексагональном нитриде бора, которая по порядку величины составляет несколько сотен нанометров. Немонотонная зависимость интенсивности красной люминесценции от дозы облучения ионами гелия позволяет предположить возможность создания оптимальных условий для формирования соответствующих центров люминесценции, что делает локальное облучение ионами гелия перспективным методом для локализованного создания одиночных источников излучения в видимом диапазоне.

Благодарности

Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению „Нанотехнологии“ Научного парка СПбГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Aharonovich, D. Englund, M. Toth. *Nature Photonics*, **10**, 631 (2016). DOI: 10.1038/NPHOTON.2016.186
- [2] N. Mizuochi, T. Makino, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, H. Okushi, M. Nothhaft, P. Neumann, A. Gali, F. Jelezko, J. Wrachtrup, S. Yamasaki. *Nature Photonics*, **6**, (2012). DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.75
- [3] A. Lohrmann, N. Iwamoto, Z. Bodrog, S. Castelletto, T. Ohshima, T.J. Karle, A. Gali, S. Praver, J.C. McCallum, B.C. Johnson. *Nature Comm.*, **6**, 7783 (2015). DOI: 10.1038/ncomms8783
- [4] S. Castelletto, B.C. Johnson, V. Ivády, N. Stavrias, T. Umeda, A. Gali, T. Ohshima. *Nature Mater.*, **13**, 151 (2014). DOI: 10.1038/NMAT3806
- [5] R. Bourrellier, S. Meuret, A. Tararan, O. Stéphan, M. Kociak, L.H.G. Tizei, A. Zobelli. *Nano Lett.*, **16**, 4317 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b01368
- [6] G. Cassaboies, P. Valvin, B. Gil. *Nature Photonics*, **10**, 262 (2016). DOI: 10.1038/nphoton.2015.277
- [7] S. Choi, T.T. Tran, C. Elbadawi, C. Lobo, X. Wang, S. Juodkazis, G. Seniutinas, M. Toth, I. Aharonovich. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 29642 (2016). DOI: 10.1021/acsami.6b09875
- [8] Yu.V. Petrov, O.F. Vyvenko, O.A. Gogina, K. Bolotin, S. Kovalchuk, K. Watanabe, T. Taniguchi. *J. Phys.: Conf. Series*, **2103** (1), 012065 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012065
- [9] J.D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassaboies, J.H. Edgar, B. Gil, D.N. Basov. *Nature Rev.*, **4**, 552. DOI: 10.1038/s41578-019-0124-1
- [10] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda. *Nature Mater.*, **3**, 404 (2004). DOI: 10.1038/nmat1134
- [11] T. Korona, M. Chojecki. *Int. J. Quantum Chem.*, **119** (14), e25925 (2019). DOI: 10.1002/qua.25925
- [12] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoite, A. Alkauskas, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B*, **97** (21), 214104 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.97.214104
- [13] T.B. Ngwenya, A.M. Ukpong, N. Chetty. *Phys. Rev. B*, **84**, 245425 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245425
- [14] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **268**, 1818 (2010). DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091
- [15] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin. *J. Scanning Microscop.*, **29** (3), 92 (2007). DOI: 10.1002/sca.20000
- [16] D.M. Hoffman, G.L. Doll, P.C. Eklund. *Phys. Rev. B*, **30** (10), 6051 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.30.6051
- [17] M.R. Uddin, S. Majety, J. Li, J.Y. Lin, H.X. Jiang. *J. Appl. Phys.*, **115**, 093509 (2014). DOI: 10.1063/1.4867641
- [18] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (Наука, М., 1977)