

УДК 538.958

СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОБЛУЧЕННОМ ИОНАМИ ГЕЛИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОМ НИТРИДЕ БОРА

© 2023 г. Ю. В. Петров¹, О. Ф. Вывенко¹, О. А. Гогина¹*,
Т. В. Шаров¹, С. Ковальчук², К. Болотин²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

²Свободный Университет Берлина, Берлин, Германия

*E-mail: o_gogina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучено влияние облучения сфокусированными пучками ионов гелия и электронов на катодолюминесценцию гексагонального нитрида бора. Показано, что облучение ионами гелия приводит к уменьшению интенсивности катодолюминесценции в области 200–700 нм. Последующее продолжительное облучение электронами приводит к увеличению интенсивности полосы 2 эВ.

DOI: 10.31857/S0367676523702484, EDN: PIVYRE

ВВЕДЕНИЕ

Гексагональный нитрид бора рассматривается в настоящее время как один из перспективных материалов для создания однофотонных источников (ОФИ, single photon emitter (SPE)), применяемых в квантовой криптографии [1, 2] и работающих при комнатной температуре, которыми являются центры примесной люминесценции в этом соединении с положением максимумов полос около 4 эВ [1] и около 2 эВ [2]. Наибольший интерес в этом отношении представляют центры в видимом диапазоне, характеризующиеся полосой люминесценции с энергией около 2 эВ [2], положение максимума которой может варьироваться от 1.8 до 2.1 эВ, в зависимости от внешних условий и технологии получения образца. Что касается происхождения и природы этой полосы, то результаты теоретических расчетов предсказывают возможность участия в ее формировании как собственных точечных дефектов, так и различных их комплексов [3–7], но для формулировки окончательного требуются дальнейшие исследования.

К настоящему времени уже опубликовано несколько работ, посвященных воздействию нейтронного, электронного, ионного и лазерного облучений на люминесцентную полосу 2 эВ гексагонального нитрида бора, обзор которых можно найти в работе [2]. Среди перечисленных видов воздействий особый интерес представляет облучение сфокусированными пучками ионов

или электронов, которое предоставляет возможность создания дефектных областей малых размеров с заданным расположением. Так, в работе [7] было показано, что локальное облучение сфокусированным пучком ионов гелия подавляет широкополосную второстепенную люминесценцию и делает полосу люминесценции 2 эВ доминирующей, а в работе [8] — что облучение электронным пучком в камере сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) в присутствии паров воды увеличивает интенсивность этой полосы.

В нашей предыдущей работе было показано, что облучение сфокусированным пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ приводило к уменьшению интенсивности всех полос люминесценции, а облучение пучком ионов гелия приводило как к уменьшению интенсивности полос катодолюминесценции (КЛ) 4 и 5.8 эВ при любых дозах облучения, так и в некотором интервале относительно небольших доз к некоторому возрастанию интенсивности полосы 2 эВ [10]. Настоящая работа посвящена более детальному изучению последнего эффекта. Оказалось, что в действительности разгорание интенсивности полосы 2 эВ происходит вследствие комбинированного последовательного воздействия пучков ионов гелия и электронов. Обработка собственно ионами гелия уменьшала ее интенсивность, а последующее длительное воздействие электронным пучком приводило не только к восстановлению первоначального зна-

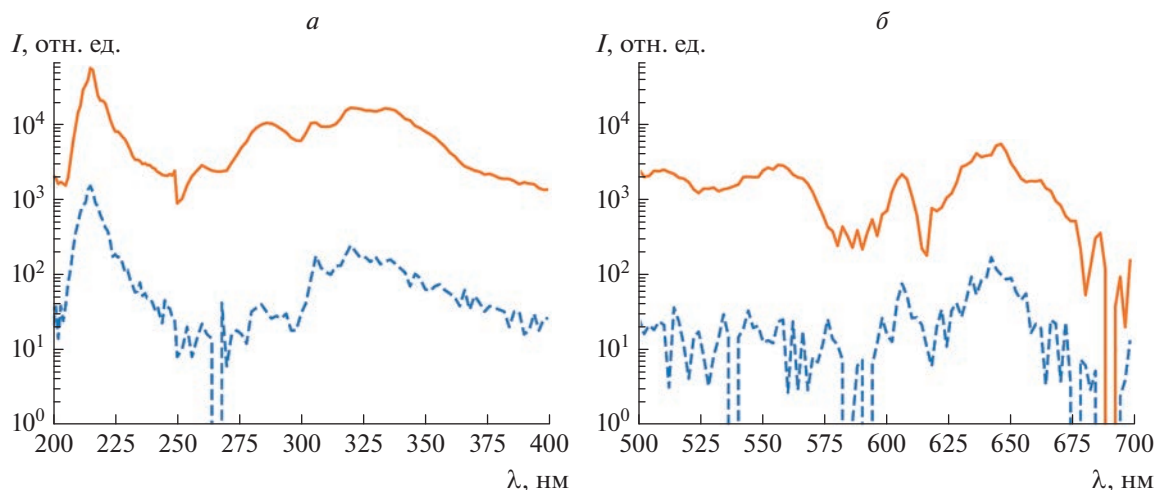


Рис. 1. Спектр КЛ необлученной ионами области (сплошная линия) и спектр КЛ области, облученной с дозой 10^{14} см^{-2} и шагом облучения 6 нм (пунктирная линия).

чения, но и к еще большему уровню детектируемого сигнала КЛ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовался тонкий кристалл гексагонального нитрида бора, полученный методом отслаивания от монокристалла и перенесенный на подложку нитрида кремния на кремнии. Толщина образца измерялась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и составила $190 \pm 10 \text{ нм}$. Исследования методом катодолуминесценции (КЛ) проводились при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–700 нм на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации Gatan Mono CL3+ в режиме непрерывного сканирования электронным пучком с энергией 5 кэВ и током 1.6 нА. Карты КЛ регистрировались как с использованием монохроматора, так и полосовых фильтров с полушириной полосы пропускания 80 нм.

Облучение образца сфокусированным пучком ионов гелия с энергией 30 кэВ проводили с помощью гелиевого ионного микроскопа Zeiss Orion Plus в растровом режиме. Четыре квадратных области со стороной 7 мкм были облучены с равными дозами в 10^{14} ион/см^2 , но с разными расстояниями между эквидистантными точками растра: 6, 12, 24 и 50 нм. Вариация расстояния между точками растра при равной суммарной дозе в каждом квадрате соответствует вариации доли облученной поверхности и локальной дозы облучения в точке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры катодолуминесценции для участка образца, не подвергнутого облучению ионами

гелия, и для одного из облученных участков приведены на рис. 1 для двух характерных диапазонов 200–400 и 500–700 нм. В спектрах необлученной части помимо полосы межзонного излучения 215 нм (5.8 эВ), наблюдаются многочисленные полосы в примесной области, среди которых присутствуют и характерные полосы с максимумами около 320 (3.9 эВ) и 640 нм (1.9 эВ), которые, как упоминалось выше, претендуют на роль ОФИ.

Как видно из рисунка в результате облучения ионами гелия интенсивность всех полос КЛ значительно падает. При этом сигнал КЛ в спектральных областях 250–300 и 500–580 нм исчезает практически полностью, а интенсивность полос 1.9 и 3.9 эВ уменьшается примерно на два порядка.

В верхнем ряду рис. 2а–2в приведены монохроматические карты КЛ образца для трех характерных длин волн, полученные при облучении электронами с малой дозой ($2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) непосредственно после облучения ионами гелия четырех квадратных областей с разными шагами растра. Как видно из рисунков, наблюдается заметное уменьшение интенсивности всех полос КЛ, что проявляется на картах КЛ как появление темных квадратов. Количественный анализ показал, что относительное уменьшение интенсивности для каждой из длин волн в пределах погрешности не зависит от расстояния между точками растра.

Также необходимо отметить, что на карте КЛ наблюдаются линейчатые контрасты, в которых интенсивность зона-зонного излучения в 3–4 раза ниже, а полосы 2 эВ – в 2 раза выше по сравнению с гладкой поверхностью образца. АСМ профилирование поверхности показало, что указанные контрасты соответствуют выступам на поверхно-

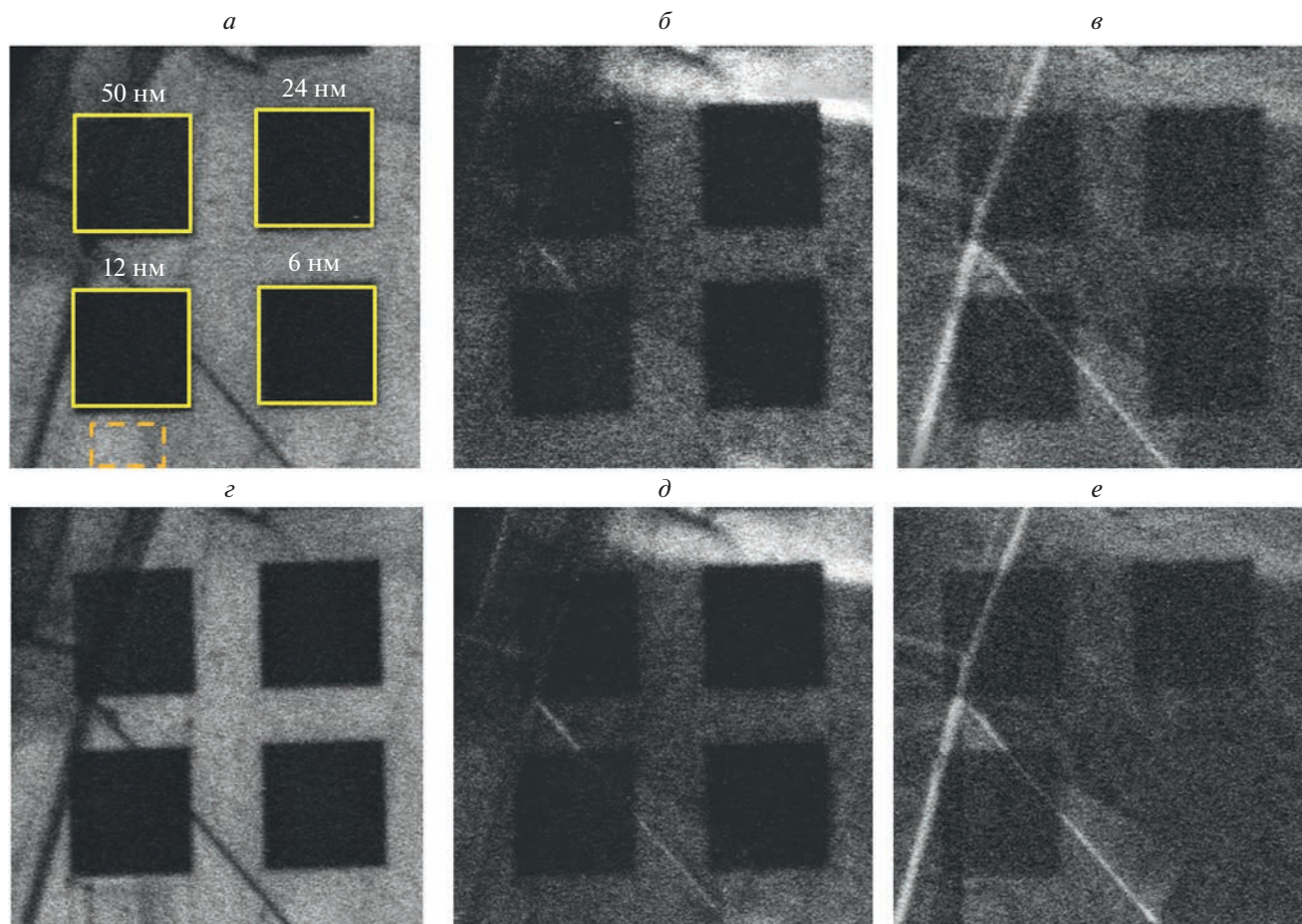


Рис. 2. Карты катодолуминесценции облученного образца: (а–в) — непосредственно после облучения, (г–е) после облучения электронами правого нижнего облученного ионами квадрата, (а и г) на длине волны 215 нм, (б и д) на длине волны 320 нм, (в и е) с использованием фильтра с максимумом пропускания на длине волны 650 нм. Границы облученных квадратов и шаг между точками облучения указаны на рисунке а. Пунктирным контуром обозначена необлученная ионами гелия область, с которой регистрировался спектр КЛ.

сти образцов, высоты которых над поверхностью 190-нанометрового образца составляют от 90 нм до 350 нм. Причина столь сильного отличия люминесцентных свойств этих выступов пока остается неизвестной, ее выяснение выходит за рамки настоящей работы и далее обсуждаться не будет.

В ходе регистрации спектров КЛ было замечено временное изменение интенсивности полосы 2 эВ, и область, облученная ионами гелия с шагом 6 нм (на рис. 2 темный квадрат справа внизу), была подвергнута более продолжительному облучению электронами с суммарной дозой $2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, которая на два порядка больше использованной при получении карт КЛ, представленных на рис. 2. После такого воздействия были повторно записаны карты КЛ всего образца, которые приведены на рис. 2г–2е. Из рисунка видно, что в результате облучения электронами темный квадрат справа внизу рис. 2г исчез, т.е. интенсивность полосы 2 эВ в облученной ионами области увеличилась, в то

время как на рис. 2г и 2д он сохранился, то есть для полос 5.8 и 4 эВ заметных изменений интенсивности не произошло. Облучение электронами с той же дозой участка, не подвергнутого предварительному облучению ионами гелия, который выделен внизу слева на рис. 2а пунктирным прямоугольником, не приводило к заметному изменению интенсивности КЛ, за исключением некоего ее уменьшения за счет образования слоя углеродных загрязнений.

Для оценки временного изменения интенсивности полосы 2 эВ от времени облучения электронами на квадрате, облученном ионами гелия с шагом 50 нм, были последовательно записаны несколько монохроматических карт КЛ (не показаны для краткости) при плотности потока облучения электронами $6.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, из которых путем усреднения по площади была получена зависимость, представленная на рис. 3. Как видно из рисунка, интенсивность полосы 2 эВ возраста-

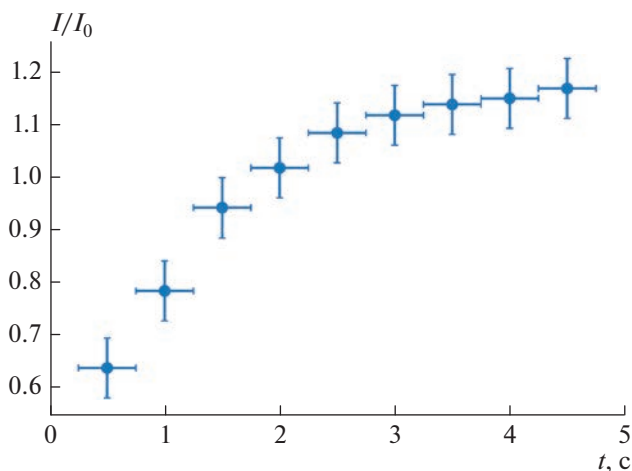


Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы 2 эВ в облученной ионами гелия области от времени облучения электронами, нормированная на интенсивность в необлученной области. Длина вертикальных отрезков характеризует неоднородность распределения интенсивности КЛ по сканируемой площади, а длина горизонтальных отрезков отражает время сканирования одной карты, по которой усреднялась соответствующая интенсивность.

ет со временем облучения электронами, с характерным временем нарастания около 2 с, и при больших временах даже несколько превышает интенсивность той же полосы в необлученном ионами образце. Подобный эксперимент, проведенный на другом образце, показал двукратное по сравнению с исходной увеличение интенсивности. Тем самым можно утверждать, что комбинация ионного и последующего электронного облучения может увеличить первоначальную интенсивность люминесценции полосы 2 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ

Пространственное распределение дефектов, создаваемых пучком ионов гелия, было рассчитано с помощью моделирования взаимодействия ионов с веществом методом Монте-Карло с использованием программы SRIM [11]. На рис. 4 приведена зависимость концентрации вакансий от глубины, которая показывает, что при облучении ионами гелия с дозой 10^{14} см^{-2} средняя концентрация образующихся в нитриде бора вакансий как бора, так и азота составляет около 10^{20} см^{-2} , что чуть меньше 0.2% от полного числа атомов. Хотя данный метод моделирования не учитывает взаимодействие дефектов между собой в процессе облучения, а также их последующую рекомбинацию, приводящие к завышенному значению концентрации вакансий, можно сделать вывод, что дефектообразование идет по всей толщине образца.

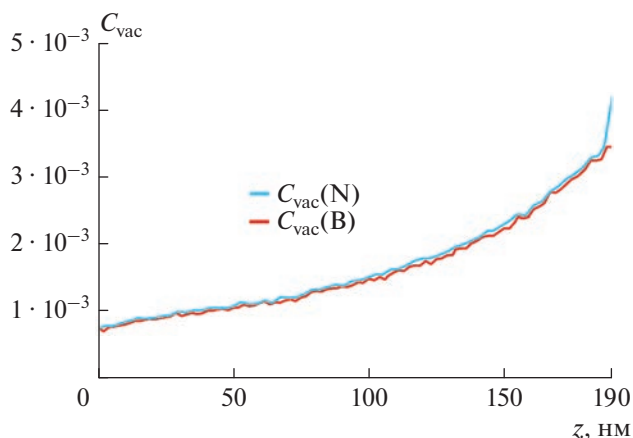


Рис. 4. Зависимость концентрации вакансий от глубины, полученная из численного моделирования с использованием SRIM.

Латеральное распределение по поперечному сечению образца для вакансий бора, создаваемых в режиме растрового сканирования ионным пучком, для использованных расстояний между точками раstra, представлено на рис. 5. Как можно видеть из рисунка, при облучении с шагом 6 нм происходит равномерное дефектообразование практически по всему объему, в то время как при максимальном шаге в 50 нм в верхней половине образца концентрация дефектов в колонках непосредственно под облучаемыми точками вблизи поверхности достигает 1%, а большая часть площади остается нетронутой. Отметим, что этот результат позволяет оценить пространственное разрешение модификации тонких слоев нитрида бора, достижимое при облучении ионами гелия с энергией 30 кэВ.

Пространственное распределение скорости генерации неравновесных носителей заряда, генерируемых электронным пучком с энергией 5 кэВ, было получено моделированием методом Монте-Карло с использованием программы CASINO [12]. Рисунок 6 показывает распределение энергетических потерь электронов, а рис. 7 — диаметра области генерации по глубине образца. Как видно из рис. 6 генерация электронно-дырочных пар происходит по всей глубине образца, причем потери энергии электронов на единицу длины пробега увеличиваются по мере приближения к подложке примерно вдвое, с 10 до 20 эВ/нм.

Диаметр области генерации был оценен в предположении, что плотность потерь энергии электронов в плоскости, перпендикулярной оси электронного пучка, описывается гауссовым распределением, как его ширина на половине высоты (рис. 7). Согласно полученным результатам, латеральные размеры области генерации электронным пучком составляют менее 20 нм вплоть

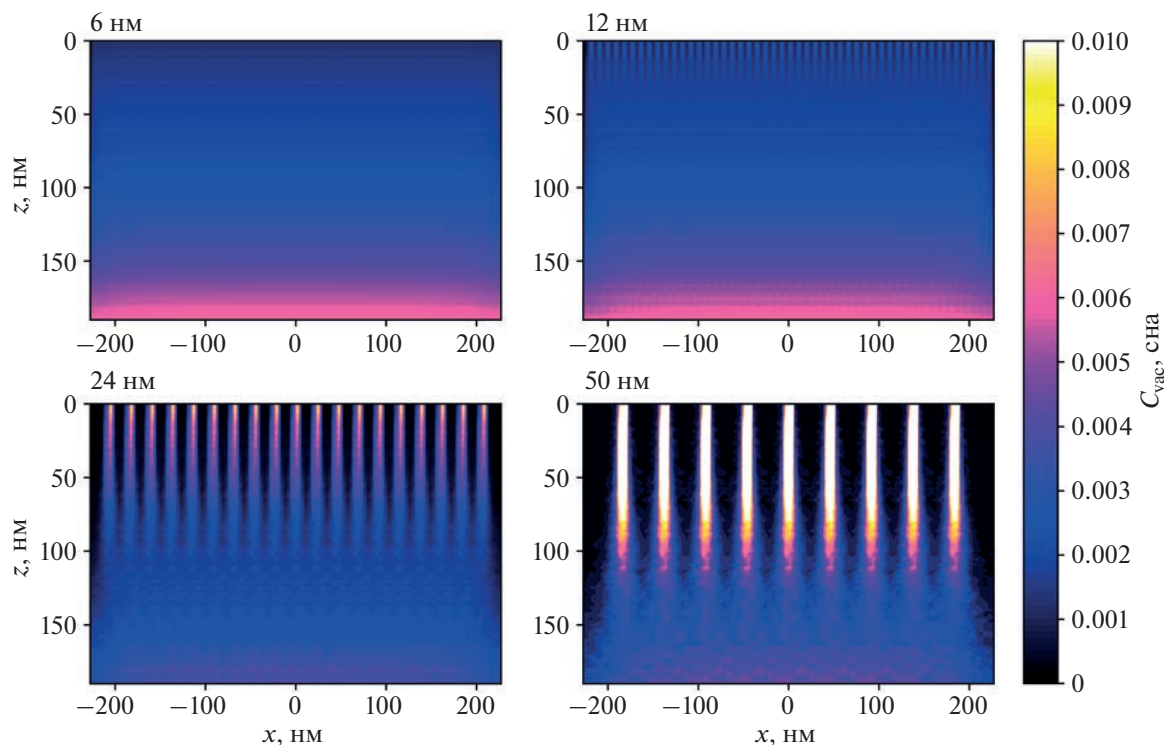


Рис. 5. Карты распределения концентрации вакансий бора по поперечному сечению образца при облучении ионами гелия в растровом режиме с разными шагами между точками, полученные из численного моделирования с использованием SRIM.

до глубины 100 нм, с которой, согласно рис. 5, начинается заметное перекрытие областей дефектообразования в результате рассеяния ионов при шагах растра 24 и 50 нм. Таким образом, отсутствие зависимости степени уменьшения интенсивности от расстояния между точками ионного

облучения не может быть объяснено большими размерами функции генерации.

Наблюдаемое в эксперименте отсутствие зависимости уменьшения интенсивности КЛ от расстояния между точками облучения ионами может быть объяснено как диффузией дефектов в

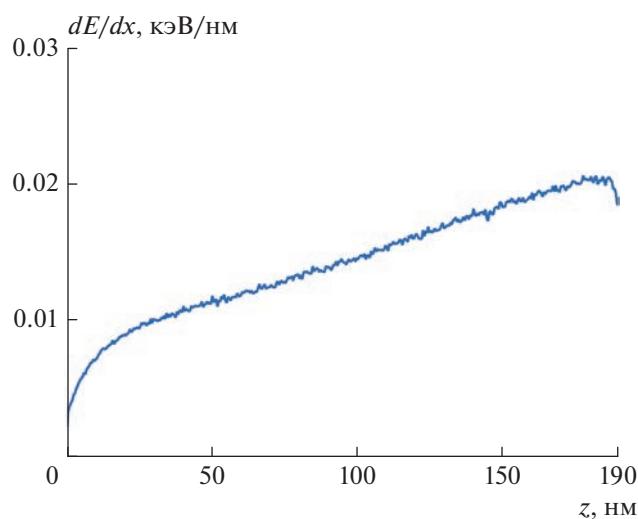


Рис. 6. Зависимость потерь энергии электронов от глубины, полученная из численного моделирования с использованием CASINO.

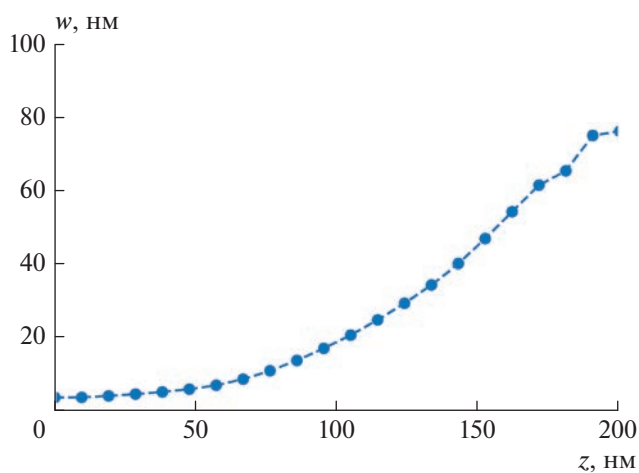


Рис. 7. Зависимость диаметра области генерации электронным пучком от глубины, полученная из результатов численного моделирования по алгоритму CASINO как полуширина латерального гауссова распределения.

процессе и после облучения, приводящей к размытию распределения их концентрации, так и большой диффузионной длиной неравновесных носителей заряда в hBN. Согласно результатам работы [10] длина диффузии неравновесных носителей в данном материале вдоль слоев может составлять порядка нескольких сотен нанометров, что значительно больше расстояния между точками растра, использованного для облучения.

Уменьшение интенсивности полосы вблизи края фундаментального поглощения свидетельствует об образовании в результате облучения ионами гелия дополнительных каналов рекомбинации, которые приводят к уменьшению времени жизни и концентрации неравновесных носителей заряда. Это полоса имеет острый максимум при 215 нм (5.8 эВ) и протяженный спад в длинноволновую сторону вплоть до 245 нм (5 эВ), в которой коэффициент поглощения достаточно мал [13, 14], что позволяет исключить эффект самопоглощения и считать ее генерацию происходящей во всем объеме образца. Степень уменьшения интенсивности примесных полос люминесценции под действием ионного облучения примерно такая же, как полосы межзонного излучения, что позволяет предположить единый механизм погасания интенсивности всех полос, коим очевидно, является уменьшение стационарной концентрации электронно-дырочных пар, а не разрушение ионами гелия ответственных за примесные полосы центров излучательной рекомбинации.

Наиболее примечательный факт, отмеченный в этой работе — это существенное отличие результата воздействия электронным пучком на примесную полосу 2 эВ по сравнению с межзонной и другой примесной полосой 4 эВ. Последние две не изменяют свою интенсивность при таком воздействии, что отражает отсутствие заметного влияния электронного облучения на центры рекомбинации, созданные ионным облучением, которые определяют время жизни электронно-дырочных пар. Поэтому факт увеличения интенсивности люминесцентной полосы 2 эВ можно объяснить только значительным абсолютным увеличением концентрации соответствующих дефектов, которая оказывается достаточной для компенсации, уменьшенной на два порядка концентрации свободных неравновесных носителей заряда.

Наиболее вероятным механизмом, объясняющим увеличение концентрации указанных дефектов при воздействии электронным пучком, представляется рекомбинационно-усиленная миграция первичных дефектов, созданных облучением ионами гелия. Как было показано выше, расчетная концентрация таких первичных дефектов очень велика, и они и являются, в основном, теми центрами дополнительной рекомбинации, которые и приводят к наблюдаемому резкому уменьшению времени жизни свободных неравновесных носителей и погасанию люминесценции

во всем исследованном спектральном диапазоне. Такими первичными дефектами могут быть, прежде всего, собственные точечные дефекты — вакансии и междоузельные атомы, которые являются центрами как безызлучательной, так и излучательной рекомбинации за пределами спектрального диапазона, использованного в настоящей работе. Например, в недавней работе [9] сообщалось о наблюдении разгорания люминесцентной полосы 800 нм после облучения различными ионами, которая из анализа данных оптически детектируемого магнитного резонанса была идентифицирована как вакансия бора.

При длительном возбуждении электронно-дырочных пар электронным пучком, первичные дефекты, изменившие свое исходное зарядовое состояние и атомную конфигурацию, могут мигрировать на расстояния достаточно большие для столкновения с другими дефектами и образовывать новые комплексы иного состава и конфигурации.

Подобный механизм хорошо известен для классических полупроводников. Например, для арсенида галлия [15], было установлено, что комплексные дефекты, в том числе антиструктурные дефекты типа атом мышьяка на позиции галлия, могут образовываться при облучении электронным пучком уже при комнатной температуре, что объяснялось увеличением подвижности дефектов за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации неравновесных носителей заряда на этих дефектах.

Что касается конкретной природы дефектов, ответственных за полосу КЛ 2 эВ, то уменьшение ее интенсивности после облучения ионами не согласуется с предлагаемыми в литературе моделями соответствующих центров люминесценции на основе вакансий [3, 4] или оборванных связей [5], поскольку концентрация вакансий в облученном ионами нитриде бора заведомо выше, чем равновесная концентрация вакансий в необлученном нитриде бора. Более подходящим кандидатом на роль центра люминесценции является предложенный в работах [6, 7] комплекс, состоящий из вакансии азота и антиструктурного дефекта — азота, находящегося на месте бора (V_N-N_B). В работе [6] максимальная интенсивность данной полосы люминесценции достигалась после отжига при 850°C, что в сочетании с полученными экспериментальными данными позволяет предположить, что образование центров люминесценции, ответственных за полосу 2 эВ, требует некоторых затрат энергии. В литературе отсутствуют данные по энергии образования рассматриваемого дефекта. Необходимо отметить, что комплекс вакансии — антиструктурный дефект может трансформироваться в вакансию другого типа: $V_N + N_B = V_B$, такой процесс рассматривался теоретически в работе [16] для трансформации комплекса дефектов противоположного типа: $V_B + N_B = V_N$, где

было показано, что для такой трансформации требуется температура выше 1700 К, что позволяет предположить, что при комнатной температуре центры такого типа остаются стабильными.

Таким образом, можно предположить, что первичные дефекты — вакансии и междоузлия, образующиеся непосредственно в процессе облучения ионами, играют роль центров повышенной рекомбинации, по-видимому безызлучательного типа. Рекомбинация неравновесных носителей заряда через состояния этих дефектов в процессе последующего облучения электронами стимулирует образование других дефектов (например, комплексов V_N-N_B), являющихся центрами люминесценции, с энергией оптического перехода около 2 эВ.

В заключение следует отметить, что в нашей предыдущей работе [10] наблюдалось увеличение интенсивности полосы 2 эВ при облучении ионами гелия с той же дозой, что и была использована в настоящем исследовании, однако, тот результат был получен путем измерения интенсивности полосы, полученной при довольно длительном сканировании электронным пучком в процессе записи спектра с использованием монохроматора. Учитывая результаты этой работы, обнаруженный в [10] эффект может быть объяснен воздействием электронов в процессе регистрации спектральных распределений КЛ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано последовательное облучение гексагонального нитрида бора сфокусированными пучками ионов гелия и электронов. Установлено, что эффект ионного облучения заключается в образовании высокой концентрации первичных дефектов, имеющих свойства эффективных центров рекомбинации, которые уменьшают время жизни неравновесных носителей заряда, но, которые при достаточно длительном облучении электронным пучком в СЭМ, преобразуются в дефекты с другой конфигурацией, являющиеся центрами люминесцентного излучения с энергией около 2 эВ. Критической составляющей

процесса преобразования последних вероятнее всего является рекомбинационно-усиленная миграция первичных дефектов.

Авторы выражают благодарность Ватанабэ Кэндзи (Watanabe Kenji) и Танигучи Такаси (Taniguchi Takashi) из Национального института материаловедения Японии (National Institute for Materials Science, Japan) за предоставленные образцы. Результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии” Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourrellier R., Meuret S., Tararan A. et al. // Nano Lett. 2016. V. 16. No. 7. P. 4317.
2. Castelletto S., Inam F.A., Sato S., Boretti A. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 1. No. 1. P. 740.
3. Korona T., Chojecki M. // Int. J. Quant. Chem. 2019. V. 119. No. 14. Art. No. e25925.
4. Weston L., Wickramaratne D., Mackoit M. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. No. 21. Art. No. 214104.
5. Turiansky M.E., Alkauskas A., Bassett L.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 123. No. 12. Art. No. 127401.
6. Tran T.T., Kerem Bray, Ford M.J. et al. // Nature Nanotechnol. 2016. V. 11. No. 1. P. 37.
7. Grosso G., Moon H., Lienhard B. et al. // Nature Commun. 2017. V. 8. No. 1. P. 1.
8. Choi S., Tran T.T., Elbadawi C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. No. 43. P. 29642.
9. Guo N.J., Liu W., Li Z.P. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. No. 2. P. 1733.
10. Петров Ю.В., Гогина О.А., Вывенко О.Ф. и др. // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 8. С. 1166.
11. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. No. 11–12. P. 1818.
12. Drouin D., Couture A.R., Joly D. et al. // J. Scan. Microsc. 2007. V. 29. No. 3. P. 92.
13. Uddin M.R., Majety S., Li J. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. No. 9. Art. No. 093509.
14. Pons D., Bourgoin J.C. // J. Physics C. 1985. V. 18. No. 20. P. 3839.
15. Hoffman D.M., Doll G.L., Eklund P.C. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. No. 10. P. 6051.
16. Ngwenya T.B., Ukpong A.M., Chetty N. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. No. 24. Art. No. 245425.

Electron beam stimulated luminescence of helium ion irradiated hexagonal boron nitride

Yu. V. Petrov^a, O. F. Vyvenko^a, O. A. Gogina^{a, *}, T. V. Sharov^a, S. Kovalchuk^b, K. Bolotin^b

^a Saint-Petersburg State University, Faculty of Physics, Saint-Petersburg, 199034 Russia

^b Freie Universität Berlin, Department of Physics, Berlin, 14195 Germany

*e-mail: o_gogina@mail.ru

The impact of the irradiation with focused helium ion beam and electron beam on the cathodoluminescence (CL) of hexagonal boron nitride was investigated. It was shown that the irradiation with helium ions resulted in a decrease of the intensity of CL in the region 200–700 nm. Subsequent irradiation with electrons results in an increase of the intensity of 2 eV CL band comparing with its intensity in pristine material.