

硅团簇 Si_n^+ ($n = 1 - 3$) 注入 Si 单晶性质的研究^y

赵子强

(北京大学物理学院重离子物理研究所, 北京 100871)

摘要: 利用硅团簇 Si_n^+ ($n = 1 - 3$) 注入 Si 单晶, 在 Si 单晶内形成一些单空位和双空位, 通过其光吸收谱观察到了带电状态为 V_2^0 的双空位缺陷, 以及团簇效应对缺陷的影响, 正电子湮灭及 TRIM 程序模拟计算都表明团簇效应的存在.

关键词: 团簇离子; 光吸收谱; 团簇区

中图分类号: O562.4 **文献标识码:** A

1 引言

团簇的发现, 使一些研究领域面临着新的挑战^[1]. 团簇辐照后, 固体的表面形貌、固体中的缺陷、表面溅射电子的数目、总溅射产额(包括离子及中性粒子)以及二次粒子发射等领域都兴起了新的研究热潮. 在固体溅射方面, 与单个原子做轰击粒子相比, 使用团簇作为轰击粒子, 能产生非常高的溅射团簇产额. 同时, 二次粒子发射产额也呈现非线性效应, 它与团簇中原子数目的平方成正比. 这与团簇的能量沉积密度大有关^[2].

离子进入晶体后, 由于同靶核及电子相互作用而损失能量, 最终停留在晶体中. 当入射离子是团簇时, 一般认为它在与靶表面发生相互作用时便会破碎. 有研究表明, 从表面开始的一个有限射程内, 组成同一团簇的各个离子仍然保持足够近的距离, 以致于有相同的入射轨道. 这段射程被称为“团簇区域”, 在这个区域内, 团簇中的各个离子在同一轨迹上由于核及核外电子的阻止作用同时转移着能量, 从而导致了在其他能量转移过程中无法达到的非常高的能量沉积密度. 经过团簇区域后, 由于能量损失歧离, 组成团簇的离子逐渐分开, 形成各自的入射轨道, 成为独立的离子^[3,4].

经团簇离子辐照过的半导体晶体, 由于表面有很高的能量沉积密度, 会产生较大的缺陷, 容易形成一些晶格空位, 如双空位 V_2^0 等. 本论文采用 Si_n^+

($n = 1 - 3$) 团簇离子辐照 Si 单晶, 从光的吸收、正电子湮灭实验等方面研究其产生缺陷的性质, 并对“团簇区域”长度估测模型进行了深入讨论.

2 样品制备

样品是利用北京大学技术物理系 2×1.7 MeV 串列静电加速器提供的团簇离子辐照过的 Si. 有关加速器的结构与原理详见文献[5]. 样品 A - C 分别被 Si_1^+ - Si_3^+ 团簇离子辐照, 靶室真空为 2.0×10^{-5} Pa, 注入剂量及团簇能量如表 1 所示.

表 1 注入的 Si_1^+ - Si_3^+ 剂量、剂量率及团簇离子能量

样品	注入团簇	流强/nA	团簇能量 /keV	注入剂量 /($\text{atm} \cdot \text{cm}^{-2}$)
A	Si_1^+	14.0	600	1.2×10^{13}
B	Si_2^+	15.0	1 200	1.2×10^{13}
C	Si_3^+	12.0	1 800	1.2×10^{13}

以上的设计同样保证了样品中注入的每个硅原子的能量都相同, 且注入剂量也相同.

3 实验结果及讨论

在辐照过的硅单晶中, 经常形成一些晶格空位, 有单空位和双空位. 硅中的双空位有许多容许光跃迁, 可以用红外光谱进行观测^[6]. 在本研究中, 为了比较不同样品的缺陷性质, 我们利用北京大学

^y 收稿日期: 2002 - 03 - 27; 修改日期: 2002 - 06 - 14

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19735004)

作者简介: 赵子强(1965-), 男(汉族), 江西上饶人, 副教授, 从事离子束改性、团簇及团簇离子与固体相互作用研究.

物理系线性光学实验室测定了样品的光吸收谱, 在 Si 单晶被团簇 Si_n⁺ (n = 1-3) 辐照后的样品里, 观察到了带电状态为 V₂⁰ 的双空位缺陷, 其光吸收谱如图 1.

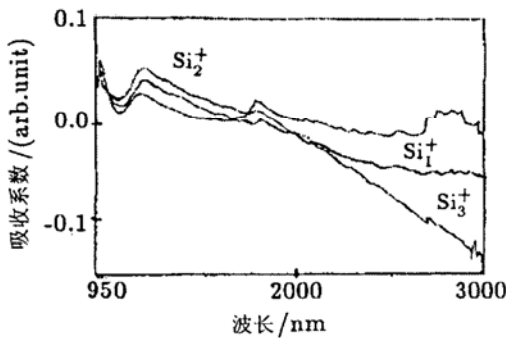


图 1 Si 单晶被团簇 Si_n⁺ (n = 1-3) 辐照后样品的光吸收谱

从图中可以看出, 辐照过的样品 1-3 均在 λ = 1 800 nm 处出现了一个峰, 并且发现注入为 Si₂⁺ 团簇的样品其峰要比其它的更明显. 辐射损伤硅的红外吸收谱损伤特征吸收带可分为近边吸收带、单声子带和高阶带(HOB). 室温下近边带包括, 1.8, 3.3 和 3.9 μm 3 个峰, 它们是由不同电荷态的双空位产生的: 1.8 μm (77 K 时为 1.7 μm) 峰归属于 V₂⁰; 3.3 μm (77 K 时劈裂为 3.45 和 3.61 μm 两个峰) 归属于 V₂⁻; 3.9 μm 峰归属于 V₂⁺. 这些峰在红外光谱 (IR) 中出现与否取决于费米能级的位置. 当费米能级 E_F 低于 E_c- 0.21 eV 和高于 E_c+ 0.25 eV 时, 只有 1.8 μm 峰出现; E_F 低于 E_c+ 0.25 eV 时, 1.8 和 3.9 μm 两个峰都出现; E_F 高于 E_c- 0.21 eV 时, 只有 3.3 μm 峰出现^[7]. 在本研究里, 由于仪器测量范围仅为 9.5-3.0 μm, 我们无法看到 V₂⁻ 和 V₂⁺ 峰及 HOB(8-15 μm) 带和单声子带(15-30 μm), 可见 E_F 小于 E_c- 0.21 eV.

图 2 中表示出双空位的结构, 它包含晶格中相邻位置 A 和 B 上的两个空位, 在这些空位周围有 6 根“断”键, 即在 6 个相邻原子中, 每一个有一根断键. 在最近邻的原子之间形成一些新键, 每个扩展分子键可有 3 个等价取向. 这些扩展分子键较弱, 因而与弯曲对键相比处于更高的能量. 当有一个电子或 3 个电子占居扩展轨道时, 带电状态分别为正 (V₂⁺) 和负 (V₂⁻) 时, 缺陷是顺磁性的, S = 1/2^[6].

为了解更多信息, 我们截取 IR 谱 950-

1 500 nm 的数据进行处理放大, 并将波长转化为光子能量(减去未经辐照的样品本底), 如图 3.

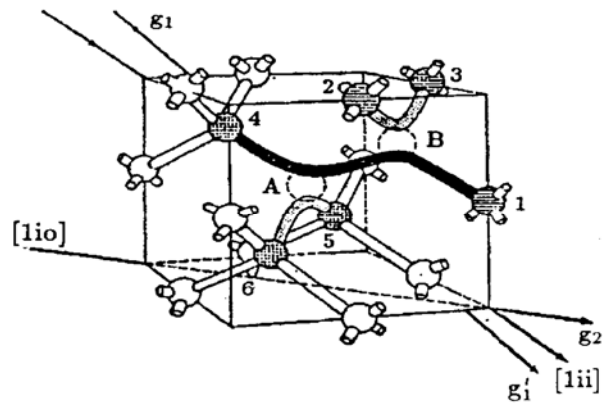


图 2 Si 单晶结构图

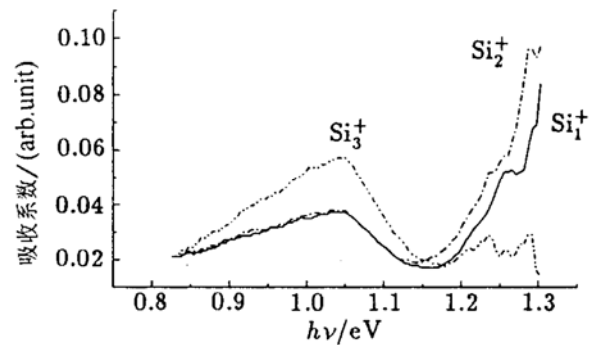


图 3 Si_n⁺-Si 红外吸收谱

在本征吸收边低能(长波)一端可看出 3 个样品光谱的精细结构. 在能量 1.05 eV 附近均有一个显著的吸收峰, 峰位相同. 我们认为这个峰是与激子吸收相联系的, 因为它的波长没有超出本征吸收边以外, 也没有象另外一种可能出现的吸收——自由载流子吸收一样在吸收达极小后又开始缓慢地上升^[8]. 对于这种激子吸收, 我们发现注入 Si₃⁺ 团簇对应的 Y 值最大, 激子对浓度也最高.

在比激子吸收峰更靠近吸收边的地方, 即光子能量 1.2-1.3 eV 的范围, 我们还可观测到辐照后状态分布发生的更精细的变化. 由于吸收边附近的斜率表示态密度, Si₂⁺ 的最大即态密度最大. 另外, Si₃⁺ 在这个地方出现了一些不同于另两种样品的小峰, 对应于块体状态下的连续能带发生劈裂形成的分立能级, 说明 Si₃⁺ 这种团簇能量沉积密度比较大, 使表面硅原子再构, 从而改变它的能级状态.

在 Si 单晶被团簇 C_n⁺ (n = 1-5) 辐照后样品的光吸收谱中, 我们在对应位置没有观察到以上的峰. 在以前的碳团簇注入 NaCl 单晶的光吸收谱研

究中^[4], 没有此类缺陷的迹象, 而是出现了另外的缺陷, 即色心^[9].

寿命谱方法是测量正电子在介质中湮没前所存在的时间, 从而得到样品中有关电子密度的信息, 多普勒增宽方法则是测量正电子湮没产生的两条 γ 射线间的多普勒效应所造成的 γ 射线能量分散, 得到样品中有关电子动量密度分布的信息^[7]. 我们在中科院高能物理研究所正电子湮没开放实验室对样品做了正电子湮没实验的测量. 由于正电子湮没实验测量的是一种平均效应, 本实验缺陷相对整个硅片比较小, 多普勒增宽方法不灵敏, 此处不用.

正电子湮没寿命测量采用氟化钡探头组成的快-慢符合正电子湮没谱仪, 正电子源为²²Na 源, 源强 20 μ Ci, 谱仪分辨(*FWHM*) 为 220 ps. 每个谱的总计数大于 10^6 , 用 PATFIT-88 计算机解谱程序对正电子寿命进行符合. 实验过程在室温 19 $^{\circ}$ C 下进行, 得到的寿命谱的数据见表 2.

表 2 $Si_n^+ - Si$ 及 $C_n^+ - Si$ 正电子湮没寿命谱数据

样 品	τ_1 /ps	τ_2 /ps	I_1 /(%)	I_2 /(%)
$Si_1^+ - Si$	219.4	486	93.16	6.84
$Si_2^+ - Si$	227.5	574.2	95.72	4.28
$Si_3^+ - Si$	224.5	560.5	95.17	4.83
误 差	0.7	12	0.3	0.3

首先, 我们来看 Si_n^+ 注入 Si 的样品, τ_1 和 τ_2 随注入团簇的原子数增加而增加, 这是因为随着团簇的原子数的增加, 能量沉积的加大, 就会在晶体的表面形成更高的缺陷浓度. 在这种趋势下, $Si_2^+ - Si$ 的寿命值很大^[10], 比 $Si_3^+ - Si$ 要大一些. 我们已经知道, τ_1 (短寿命) 对应样品中较小的缺陷, τ_2 (长寿命) 对应样品中较大的缺陷, 寿命的增加对应缺陷浓度的增大. τ_2 这种长寿命成分可看成较大缺陷双空位的表现, 故 $Si_2^+ - Si$ 的 τ_2 特别大正与图 1 中的发现“注入为 Si_2^+ 团簇的样品其 $\lambda = 1800$ nm 处的峰要比其它的更明显”相吻合, 而 $Si_2^+ - Si$ 的 τ_1 相对较大, 可认为是“吸收边附近的斜率表示态密度, Si_2^+ 的最大即态密度最大”的表现.

以上对样品所做的光吸收和正电子湮没测量得到的都是平均效应. 但实际上, “团簇区域”只是在从表面开始的一个有限长度内存在, 样品性质的差

别主要来源于这一区域. 经过团簇区域以后, 组成团簇的离子逐渐分开, 成为独立的离子, 团簇效应就不再存在. 如果“团簇区域”的长度与整个射程相比很小的话, 某些团簇效应可能就被平均效应所掩盖而显现不出来. 因此有必要对碳团簇的射程及“团簇区域”的长度进行估测, 表 3 列出了团簇离子注入硅及氯化钠单晶的深度和团簇区域的大小.

表 3 团簇离子注入晶体深度和团簇结合能的关系 (参看文献[4])

样品名	双原子团簇的结合能	注入深度/mm	团簇区域/mm
$Si_2^+ - Si$	2×1.33 eV ^[4]	897.8	54.3
$C_2^+ - Si$	2×7.37 eV	1090	867.0
$C_2^+ - NaCl$	2×7.37 eV	686.2	321.0

从得出的数据可以看出, $Si_2^+ - Si$ 的团簇区域长度不到总射程的十分之一, 所以正电子湮没实验中, 不同的团簇辐照过的样品之间的差别很大部分被这种平均效应所掩盖. 由于电子阻止是以非弹性碰撞为主, 核阻止是以弹性碰撞为主, 核阻止容易引起晶体原子的移位以至产生空位, 而被团簇 Si_n^+ ($n = 1 - 3$) 辐照过的 Si 单晶中核阻止占很大比重, 故出现了双空位缺陷 V_2^0 . 我们可以认为, 注入团簇的质量数对能量损失, 电子与核阻止的相对值及团簇区的长度等都有重要的影响.

4 结论

我们对 Si_n^+ ($n = 1 - 3$) 团簇离子辐照过的 Si 单晶进行了光吸收和正电子湮没研究, 并对“团簇区域”长度估测的模型作了深入的分析, 得到结论如下:

(1) 光吸收研究表明, 被 Si_n^+ ($n = 1 - 3$) 团簇离子辐照过的 Si 单晶在红外光区出现了双空位吸收, Si_2^+ 的峰要比其他的更明显; 本征吸收边附近出现了激子吸收, Si_3^+ 对应的激子对浓度最高; Si_2^+ 吸收边附近的斜率最大即态密度最大. 这些不同于被 C_n^+ ($n = 1 - 5$) 团簇离子辐照过的 NaCl 单晶, 硅单晶的电极性弱, 辐照后容易形成空位.

(2) 正电子湮没实验说明辐照后的晶体中均有随团簇原子数增加而缺陷递增的趋势. 但 Si_n^+ ($n = 1 - 3$) 团簇离子辐照的 Si 单晶里 Si_2^+ 的缺陷浓度相对较大, 由于测量的结果是平均效应, 而团簇区域

的长度又比较短, 这种差别并不特别明显.

(3) 利用 TRIM 程序对硅, 碳团簇在 Si 单晶中

的射程进行模拟, 用“团簇区域”长度模型估测, 与碳团簇注入 NaCl 单晶进行了对比^[4].

参 考 文 献:

- [1] Brunelle A, DellaNegra S, Depauw J, *et al.* Collisions of Fast Clusters with Solids and Related Phenomena[J]. Nucl Instr and Meth, 1997, **B125** (1-4): 207.
- [2] Perez A, Döbeli M, Synal H A. Measurements of Point Defect Creation Related to High Densities of Electronic Excitations Produced by Energetic Carbon Cluster Bombardments[J]. Nucl Instr Meth, 1994, **B88**: 25.
- [3] Shen D, Jiang D, Wang X, Li S, *et al.* Extraction of MeV C_2^+ — C_8^+ Cluster Beams[J]. Nucl Instr Meth, 1994, **A348**: 47.
- [4] 赵子强, 李学楠, 韩朝晖. 碳团簇 C_n^+ ($n=1-5$) 注入 NaCl 晶体的模型[J]. 核技术, 2001, **24**(3): 23.
- [5] Henderson B, 范印哲译. 晶体缺陷[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983, 112.
- [6] 曹建中. 半导体材料的辐射效应[M]. 北京: 科学出版社, 1993, 161.
- [7] 黄昆原. 韩汝琦改编, 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988, 206.
- [8] 朱履冰. 表面与界面物理[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992, 153.
- [9] Van Orden, A.; Saykally R. J., Small Carbon Clusters: Spectroscopy, Structure, and Energetics[J]. Chem Rev, 1998, **98**(6): 2313.
- [10] 汤家铺, 张祖华. 离子在固体中的阻止本领、射程和沟道效应[M]. 北京: 原子能出版社, 223.

Implantation Study of Silicon Cluster Ions Si_n^+ ($n=1-3$) Into Si Crystal^{*}

ZHAO Zi-qiang

(Institute of Heavy Ion Physics, Physics College, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In the case of Si_n^+ ($n=1-3$) with energy of 0.6 MeV/ion implantation into Si crystal, the mono- and bi-varcancies are formed in the crystal. The optical absorption indicated that the defects, V_{20} state, caused by cluster ions vary with the size of cluster. That is “Cluster Effect”. Cluster zone and effect can be deduced by TRIM program and the experiment of positive electron annihilation.

Key words: cluster ion; optical absorption; cluster zone

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(19735004)