

ВЛИЯНИЕ КОРОТКО-ИМПУЛЬСНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Al-Si-N, ОСАЖДЕННЫХ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НА КРЕМНИЙ

Ф.В. Конусов, С.К. Павлов, А.В. Кабышев, А.Л. Лаук, Г.Е. Ремнев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, 634050 Томск, Россия, konusov@tpu.ru

Изучено влияние облучения ионами углерода с энергией 200 кэВ в режиме коротко-импульсной имплантации (КИИ) дозами 3-600 МГр на оптические и электрические свойства пленок нитрида алюминия и наноккомпозитных покрытий на основе тройного соединения AlSiN, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложки из кремния. Определены энергетические и кинетические характеристики спектров поглощения, обусловленные радиационными дефектами (РД) и их простейшими комплексами, в зависимости от плотности энергии ионного пучка, от содержания кремния в покрытиях и от концентрации существующих до облучения ростовых дефектов. КИИ стимулирует частичный отжиг нестабильных РД и их комплексов на первой стадии облучения при дозах 3-30 МГр, их перераспределение и формирование термостабильных комплексов дефектов на второй стадии при дозах 20-600 МГр. Установлено влияние взаимодействия между локализованными в запрещенной зоне состояниями дефектов ростовой и радиационной природы на свойства. Дозовые зависимости оптических характеристик РД и энергетические характеристики спектров поглощения свидетельствуют о высокой радиационной стойкости покрытий. Радиационная стойкость покрытий обусловлена ограничивающим влиянием ростовых дефектов высокой концентрации на накопление РД, широкой запрещенной зоной нитридов и взаимодействием дефектов посредством обмена носителями заряда между их уровнями.

Ключевые слова: наноккомпозитное покрытие; спектры поглощения; радиационные дефекты; локализованное состояние; радиационная стойкость.

THE INFLUENCE OF THE SHORT-PULSE ION IMPLANTATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF NANO-COMPOSITE COATINGS Al-Si-N, DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING ON SILICON

Fedor Konusov, Sergey Pavlov, Alexander Kabyshev, Alexander Lauk, Gennady Remnev
National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
konusov@tpu.ru, lab.sergey@gmail.com, kabyshev@tpu.ru, remnev06@mail.ru

The effect of irradiation with carbon ions with an energy of 200 keV in the mode of short-pulse implantation (SPI) with doses of 3-600 MGy on the optical and electrical properties of aluminum nitride films and nanocomposite coatings based on the ternary compound AlSiN deposited by reactive magnetron sputtering on silicon substrates was studied. The energy and kinetic characteristics of the absorption spectra due to formation of radiation defects (RDs) and their simplest complexes, depending on the energy density of the ion beam and on the silicon content in the coatings and on the concentration of existing growth defects before irradiation, were determined. SPI stimulates the partial annealing of unstable RDs and their complexes at the first stage of irradiation at the doses of 3-30 MGy, their redistribution and formation of thermostable defect complexes at the second stage at the doses of 20-600 MGy. The influence of interaction between the energetic states of defects of growth and/or radiation nature localized in the band gap on the depth of property changes was established. The influence of competing processes of accumulation of RDs, their annihilation and formation of complexes from defects varied depending on the dose of ions and beam energy, determining the predominance of radiation or thermal annealing. The minimum concentration of growth defects and/or RDs, regardless of the composition of the coatings, was achieved by irradiation with doses of 10-30 MGy. Radiation sensitivity decreased with increasing of initial absorption of unirradiated materials in correlation with the change of the exposure parameters of SPI and the concentration of silicon in coatings. Dose dependences of optical and electrical characteristics, the rate of introduction of RDs and changes in the energy characteristics of the absorption spectra indicated a high radiation resistance of coatings. Radiation resistance of coatings is due to the limiting effect of growth defects having a high concentration on the accumulation of RDs, a wide band gap of nitrides and the interaction of defects through the exchange of charge carriers between their levels.

Keywords: nanocomposite coating; absorption spectra; radiation defects; localized state; radiation resistance.

Введение

Радиационная стойкость (РС) материалов в приборах твердотельной электроники исследуется по изменению их структурно-фазового состава, оптических и электрических свойств после воздействия излучений различного вида и последующего термического отжига. В зависимости от особенностей электронной структуры материалов используются мощные лазерные пучки, потоки γ -квантов, электронов, протонов, нейтронов и ионов. Повышение РС наблюдается при переходе к высокодисперсным поликристаллам и наноматериалам, гра-

ницы которых обуславливают сток и аннигиляцию радиационных дефектов (РД). Широкозонные оксиды BeO, Al₂O₃, MgO и нитриды BN, AlN, Si₃N₄ имеют высокую РС. Перспективным является и тройное соединение AlSiN, которое обладает уникальными свойствами и наносится высокоскоростными методами магнетронного распыления на различные подложки [1-3]. Наноккомпозитные покрытия (НКП) на основе AlSiN состоят из двух и более разделенных фаз с нанокристаллической и аморфной структурой, что обеспечивает их высокую РС [4, 5]. НКП оптически прозрачны и представляют новый класс

покрытий для защиты диэлектрических материалов от излучений [4]. Оценку РС НКП целесообразно проводить по радиационной чувствительности (РЧ) оптических свойств при небольших дозах ионного облучения. Повышение РС связано с изучением свойств ростовых дефектов (Род), существующих в материалах, их взаимодействия с РД и распределения их локализованных состояний (ЛС) в запрещенной зоне (ЗЗ) соединений. Коротко-импульсная имплантация (КИИ) ионов углерода позволяет изучить изменение оптических свойств НКП и оценить их РС [4, 5]. Однако полученные данные целесообразно детализировать и расширить.

Целью работы было исследование оптических характеристик РД и кинетики их накопления в НКП с различным композиционным составом при КИИ ионов углерода, установление влияния параметров облучения на распределение ЛС Род и РД в ЗЗ, идентификация природы дефектов и определение их влияние на РС.

Результаты и их обсуждение

Кристаллические пленки с-AlN и НКП AlSiN90/10 (Al - 90 ат. %, Si - 10 ат. %), AlSiN70/30 (Al - 70 ат. %, Si - 30 ат. %), Al-Si-N4/96 (Al - 4 ат. %, Si - 96 ат. %) (толщина $d = 1.3-3.2$ мкм) осаждались на кремний реактивным магнетронным распылением. Облучение покрытий ионами углерода проводилось на ускорителе «ТЕМП» в режиме КИИ (энергия пучка 200 кэВ, плотность тока ~ 15 А/см², плотность энергии в пучке $J_p = 0.35$ Дж/см² и 0.75 Дж/см², число импульсов $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 60$ и 180 [4-6]). Одному импульсу КИИ соответствовала доза $D_i = 3$ МГр и флюенс $\Phi = 8.8 \cdot 10^{12}$ см⁻² при $J_p = 0.35$ Дж/см² и $D_i = 7$ МГр, $\Phi = 1.8 \cdot 10^{13}$ см⁻² при $J_p = 0.75$ Дж/см². Спектры поглощения НКП $\alpha(h\nu)$ ($h\nu = 1.5-3.6$ эВ) рассчитывалась из спектров диффузного отражения $R(h\nu)$, аппроксимировались правилом Урбаха и степенным законом для межзонного поглощения. Наведенное поглощение (НП) рассчитывалось, как $\Delta\alpha_i(h\nu) = \alpha_i(h\nu) - \alpha_0(h\nu)$ (α_0 - коэффициент поглощения до, α_i - после облучения). Скорость введения дефектов (СВД) оценивалась, как $\Delta N_i / \Delta \Phi = (N_i(n_2) - N_i(n_1)) / (\Phi_2 - \Phi_1)$, где $N_i(n_{1,2})$ - концентрации РД при $\Phi_{1,2}$. Мы оценивали РС покрытий, как обратную характеристику к величинам НП, СВД, по изменению энергии Урбаха E_U и оптических зазоров для межзонных переходов с дозой ионов.

Накопление РД ограничивалось их аннигиляцией вследствие радиационно-термического отжига (РТО), сопровождающего КИИ, и диссоциацией нестабильных комплексов РД с преобразованием их в точечные РД. Изменение НП с дозой происходило в две стадии и зависело от композиционного состава покрытий (рис. 1). Аннигиляция РД, обусловленная РТО, преобладала над их накоплением на первой стадии $D_i \leq 15-20$ МГр, что усиливалось с ростом J_p . РС снижалась с концентрацией Si в НКП от $N_{Si} = 10$ ат. % до 30 ат. %, но при $N_{Si} = 96$ ат. % опять возрастала (рис.1). Напротив, накопление РД преобладало на второй стадии при $D_i \geq 20$ МГр (рис.1).

СВД при $n = 2, 3$ ($J_p = 0.35$ Дж/см²) была отрицательна, но при $n = 4$ уже была $\Delta N_i / \Delta \Phi = (1.8-2.3) \cdot 10^5$ см⁻¹ вследствие перехода от аннигиляции РД к их накоплению. Но, при $J_p = 0.75$ Дж/см² и $n = 3$ СВД

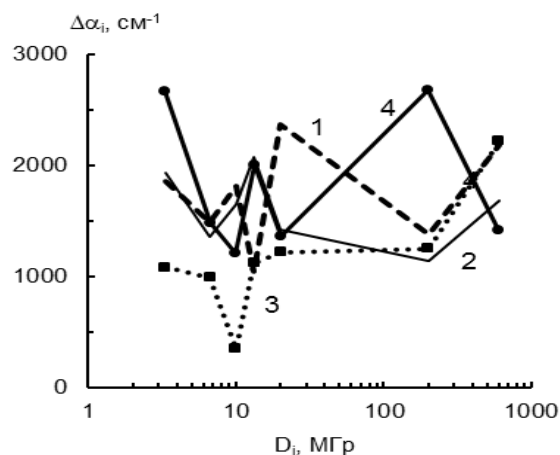


Рис. 1. Влияние дозы КИИ D_i на наведенное поглощение $\Delta\alpha_i$ в пленках с-AlN (1) и НКП AlSiN90/10 (2), AlSiN70/30 (3) и AlSiN4/96 (4), осажденных на кремний

Fig. 1. The influence of ion dose D_i on the induced absorption $\Delta\alpha_i$ in the films c-AlN (1) and NCC AlSiN90/10 (2), AlSiN70/30 (3) and AlSiN 4/96 (4) deposited on silicon

$\Delta N_i / \Delta \Phi = (0.18-1.7) \cdot 10^5$ см⁻¹ была ниже в 1.5–5 раз, чем при $J_p = 0.35$ Дж/см² за счет действия РТО. СВД при $D_i \leq 20$ МГр возрастала с ростом N_{Si} в НКП (рис. 2, кривые 1 и 2). Сильное снижение СВД на второй стадии при $D_i \geq 20$ МГр с увеличением N_{Si} свидетельствовало о росте РС покрытий (рис. 2, кривые 3 и 4).

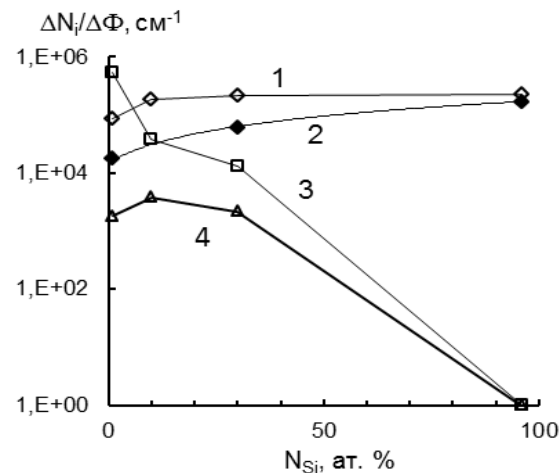


Рис. 2. Зависимость скорости введения дефектов от N_{Si} в НКП на Si при $J_p = 0.35$ Дж/см², $D_i = 10$ МГр (1); 0.75 Дж/см², 21 МГр (2); 0.35 Дж/см², 200 МГр (3); 0.35 Дж/см², 600 МГр (4)

Fig. 2. Dependency of defect introduction rates from N_{Si} in NCC on Si at $J_p = 0.35$ J/cm², $D_i = 10$ MGy (1); 0.75 J/cm², 21 MGy (2); 0.35 J/cm², 200 MGy (3); 0.35 J/cm², 600 NGy (4)

РЧ $\Delta\alpha_i / \alpha_0$ снижалась с увеличением α_0 и N_0 в НКП в корреляции с изменением J_p , n , D_i и N_{Si} , а их РС повышалась (рис.3). Пары α_0 и $\Delta\alpha_i / \alpha_0$ были распределены в общей полосе, ограниченной линиями $\Delta\alpha_i / \alpha_0 = A \cdot \alpha_0 + B$ ($A = -0.001$ см и $B = 2.2$ и 3.4). Это уравнение выполнялось и для каждой пары J_p и D_i , а $A(D_i)$ и $B(D_i)$ коррелировали. Здесь A отражала влияние Род на РД, она уменьшалась при аннигиляции РД и увеличивалась за счет взаимодействия

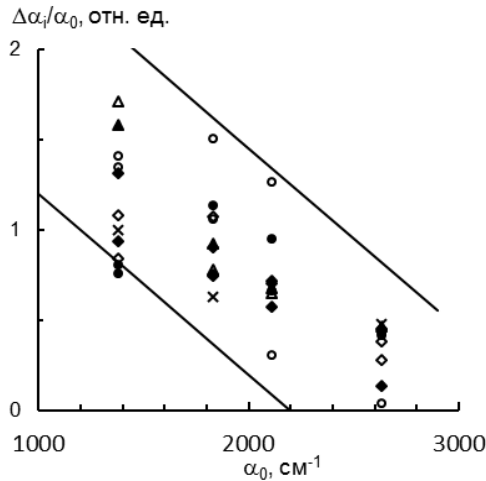


Рис. 3. Взаимосвязь $\Delta\alpha_i/\alpha_0(\alpha_0)$ в пленках c-AlN и НКП на кремнии при дозах КИИ $D_i=3$ МГр, 7 МГр (\circ); 7 МГр, 14 МГр (\diamond); 10 МГр, 21 МГр (\blacklozenge); 13 МГр, 29 МГр (\bullet); 20 МГр (Δ); 200 МГр (\times); 600 МГр (\blacktriangle)

Fig. 3. Relationship $\Delta\alpha_i/\alpha_0(\alpha_0)$ in films c-AlN and NCC deposited on silicon at doses of SPI $D_i=3$ MGy, 7 MGy (\circ); 7 MGy, 14 MGy (\diamond); 10 MGy, 21 MGy (\blacklozenge); 13 MGy, 29 MGy (\bullet); 20 MGy (Δ); 200 MGy (\times); 600 MGy (\blacktriangle)

дефектов. Величина V была обусловлена накоплением РД. Установленная взаимосвязь РЧ и α_0 , N_0 универсальна и подобное уже было установлено в виде $\alpha_i/\alpha_0 \sim N_0^{-s}$ ($s=0.4-0.45$) в НКП при КИИ.

Важным критерием РС было взаимодействие между РД и РоД в НКП при перекрытии их ЛС и обмене электронами. Влияние непрерывной составляющей ЛС ($\sim N_0$ и E_U) явно усиливалось с увеличением N_{Si} от 10 ат.% до 30 ат.% и 96 ат.%. Это формировало межзонное поглощение при $h\nu \ll E_g$ на удалении от края поглощения c-AlN и a-Si₃N₄ и давало сужение ЗЗ на 2–3 эВ за счет расширения «хвостов» плотности ЛС в ЗЗ НКП. Увеличение перекрытия ЛС РоД и РД ($\sim E_U$) приводило к снижению РЧ НКП к ионам и росту их РС (рис. 4).

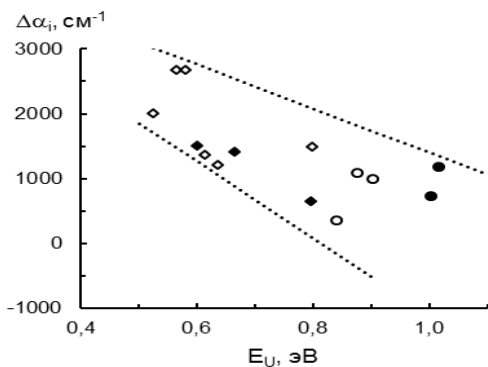


Рис. 4. Зависимость наведенного поглощения $\Delta\alpha_i$ от энергии Урбаха E_U в НКП AlSiN70/30 (\bullet , \circ) и AlSiN4/96 (\diamond , \blacklozenge) после КИИ при $J_p=0.35$ Дж/см² (\diamond , \circ) и 0.75 Дж/см² (\blacklozenge , \bullet)

Fig. 4. Dependency of induced absorption $\Delta\alpha_i$ from Urbach energy E_U in NCC AlSiN70/30 (\bullet , \circ) and AlSiN4/96 (\diamond , \blacklozenge) after SPI at $J_p=0.35$ J/cm² (\diamond , \circ) and 0.75 J/cm² (\blacklozenge , \bullet)

Локальные полосы в спектрах $\alpha_0(h\nu)$ и $\alpha_i(h\nu)$ НКП AlSiN90/10 и AlSiN70/30 до и после КИИ при $D_i \leq 20$ МГр были идентифицированы с парами внут-

рикристаллитных РоД и РД типа Al_i...Al_i, Al_i...O_n и V_{Al}...O_n по аналогии с [7]. Изменение свойств было обусловлено реакциями между РД и РоД. Комплексы из РоД и РД формировались при $D_i \geq 20$ МГр согласно спектрально-кинетическим зависимостям НП. С ростом дозы ионов усиливалось влияние экспоненциального и межзонного поглощения, обусловленного комплексами дефектов. В НКП с $N_{Si} \geq 30$ ат.% полосы в спектрах НП были идентифицированы в основном с дефектами, свойственными a-Si₃N₄ по аналогии с [8]. Комплексы с участием кремний-содержащих РоД стабилизировали свойства НКП и ограничивали их РЧ.

Заключение

Изменение оптических характеристик пленок c-AlN НКП из нитридов алюминия и кремния с переменным композиционным составом при облучении ионами углерода 200 кэВ в режиме КИИ происходило в две стадии. Накопление РД, их аннигиляции и формирование термостабильных комплексов из РоД и РД различалось от дозы и энергии пучка, определяющих радиационный или термический отжиг. Аннигиляция РД происходила при дозах до 20-30 МГр. Влияние тепловой составляющей облучения с ростом энергии пучка усиливалось. Накопление РД доминировало при 20-600 МГр. Минимальная концентрация РоД и РД в НКП была при 10-30 МГр. Дозовые зависимости оптических характеристик показали, что c-AlN и НКП имели высокую РС. РС возрастала с содержанием кремния в НКП за счет стабилизирующего влияния дефектов a-Si₃N₄. Снижение РЧ пленок и НКП к ионному облучению и высокая РС обусловлены ограничивающим влиянием РоД на накопление РД, широкой ЗЗ соединений покрытий, и взаимодействием РоД и РД при обмене носителями заряда между их ЛС.

Библиографические ссылки / References

- Musil J., Remnev G., Legostaev V., Uglov V., Lebedynskiy A., Lauk A., et al. Flexible hard Al-Si-N films for high temperature operation. *Surface and Coatings Technology* 2016; 307: 1112-1118.
- Péllisson-Schecker A., Hug H.J., Patscheider J. Morphology, microstructure evolution and optical properties of Al-Si-N nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 2014; 257: 114-120.
- Kabyshv A.V., Konusov F.V., Lauk A.L., Lebedynskiy A.M., Legostaev V.N., Smolyanskiy E.A. Optical Absorption Peculiarities of Al-Si-N Coatings Produced by Magnetron Sputtering. *Key Engineering Materials. Advanced Materials for Technical and Medical Purpose* 2016; 712: 3-8.
- Remnev G., Tarbov V., Pavlov S., Konusov F., Zenkin S., Musil J. Irradiation of sputtered Al-Si-N coatings by pulsed 200 keV C⁺ ion beam. *Vacuum* 2018; 158: 65-67.
- Remnev G., Musil J., Tarbov V., Pavlov S., Konusov F., Egorov I., et al. Effect of intense electron and ion irradiation on optical absorption of boron carbide thin films. *Radiation Effects and Defects in Solids* 2018; 173(11-12):1075-1082.
- Remnev G.E., Isakov I.F., Opekunov M. S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., et al. High intensity pulsed ion beam sources and their industrial applications. *Surface and Coatings Technology* 1999; 114: 206-212.
- Trinkler L., Berzina B. Localised transitions in luminescence of AlN ceramics. *Radiation Measurements* 2014; 71: 232-236.
- Sonoda K., Tsukuda E., Tanizawa M., Yamaguchi Y. Electron trap level of hydrogen incorporated nitrogen vacancies in silicon nitride. *J. Appl. Phys.* 2015; 117: 104501/1-7.