

ДЕФЕКТОБРАЗОВАНИЕ В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Вариченко В. С., Воробьев Е. Д., Зайцев А. М., Лаптев В. А.,
Самойлович М. И., Скуратов В. А., Стельмах В. Ф.

Методами катодо- и фотолюминесценции исследованы центры, обусловленные примесными и собственными дефектами, введенными в синтетический алмаз имплантацией ионов углерода с энергией 82 МэВ. Наблюдаемое уширение спектральных линий, ослабление влияния температуры на спектральные характеристики центров, особенности поведения этих центров при отжиге объясняются, во-первых, наличием у синтетического алмаза в отличие от природного метастабильной дефектной структуры и, во-вторых, уменьшением электрон-фононного взаимодействия в кристаллах, облученных ионами больших энергий.

1. *Введение.* Возможность применения алмаза в полупроводниковой электронике специального назначения породила естественную активность исследователей в изучении ионной имплантации как, пожалуй, единственного метода эффективного введения примеси в этот материал [1]. Молекулярно-лучевая эпитаксия, хорошо зарекомендовавшая себя в создании структур на основе многокомпонентных соединений и потеснившая здесь в значительной мере ионную имплантацию, вряд ли будет с успехом применена в технологии алмаза. Важным преимуществом алмаза по сравнению с другими материалами при формировании ионно-легированных областей является отсутствие в нем сколько-нибудь заметной высокотемпературной диффузии примесей. Это обстоятельство становится решающим в тех случаях, когда ставится задача получения многослойных легированных структур, работающих при повышенных температурах. Наиболее простой и очевидный способ создания заглубленных многослойных структур в кристаллах — ионная имплантация с энергией от единиц до сотен МэВ [2, 3], позволяющая с большой степенью локальности вводить примесные атомы на глубину до сотен микрометров. Однако, прежде чем воспользоваться этим методом легирования, необходимо иметь данные об особенностях пространственного распределения вводимой примеси, о характере дефектообразования, взаимодействия примеси и дефектов, об электрической и оптической активации примеси и о других эффектах, присущих высокоэнергетичной ионной имплантации, сведения о которых к настоящему времени практически отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось исследование методом люминесценции процессов дефектообразования в алмазе, подвергнутом высокоэнергетичной ионной имплантации.

2. *Методика эксперимента.* В работе были использованы монокристаллы специально выращенного синтетического алмаза (содержание азота менее 10^{17} см⁻³) и природного алмаза типа IIa (содержание азота в пределах 10^{15} ÷ 10^{18} см⁻³). Облучение проводилось ионами С⁺ с энергией 82 МэВ и дозами в интервале 10^{14} ÷ $1.2 \cdot 10^{16}$ см⁻² на циклотроне У-300 Объединенного института ядерных исследований. Использование ионов С⁺ позволило изучать люминесценцию собственных дефектов, а также их комплексов с технологическими примесями синтетического алмаза.

Люминесценция возбуждалась при $T=80$ К в квазинепрерывном режиме либо электронным лучом (катодолуминесценция, КЛ) с энергией до 15 кэВ

и плотностью тока 0.5 мА/см^2 , либо лазером с длиной волны 0.53 мкм (фотолюминесценция, ФЛ). Глубина возбуждения облученного алмаза в случае КЛ не превышает 3 мкм (глубина проникновения возбуждающих электронов [4]); расширения возбуждаемого слоя за счет диффузии неравновесных носителей в настоящем эксперименте не происходило из-за малого времени их жизни [5].

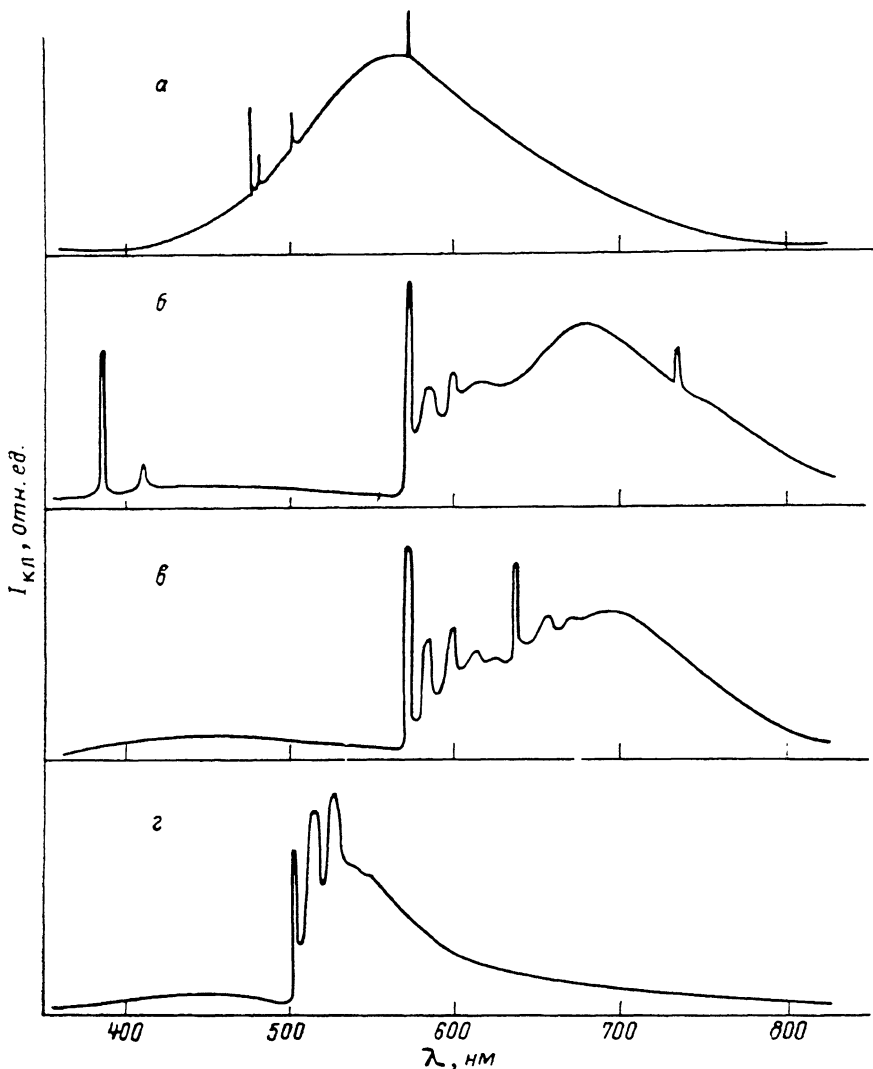


Рис. 1. Спектры КЛ синтетических алмазов.

а — исходные образцы, *б* — после имплантации ионами C^+ , *в*, *г* — после имплантации ионами C^+ и отжига при температурах 1200 (*в*) и 1600 °C (*г*).

При ФЛ возбуждение облученного слоя происходит по всей глубине, поскольку коэффициент поглощения света с длиной волны 0.53 мкм в алмазах, имплантированных указанными дозами, невелик.

Различие КЛ и ФЛ состоит также и в уровне возбуждения кристалла. Поскольку энергия кванта возбуждающего света в случае ФЛ значительно меньше ширины запрещенной зоны и возбуждение ФЛ идет через глубокие уровни, концентрация которых в наших кристаллах невелика, при используемых мощностях лазерного излучения ($\sim 0.2 \text{ Вт}$) уровень возбуждения ФЛ значительно ниже уровня возбуждения КЛ, где доминирует межзонная генерация и к тому же в меньшем объеме. Гораздо более низкий уровень возбуждения кристалла в случае ФЛ по сравнению с КЛ приводит к тому, что в спектрах ФЛ будет преобладать свечение оптических центров, находящихся в областях

кристалла с большим временем жизни, а в спектрах КЛ, наоборот, будет доминировать свечение областей с малым временем жизни неравновесных носителей заряда. Отмеченные особенности КЛ и ФЛ при их комплексном применении, как будет показано далее, позволяют изучать неразрушающим образом характер дефектообразования в глубоких слоях облученных кристаллов.

Термический отжиг образцов проводился в вакууме 10^{-4} Па в графитовом контейнере в течение 1 ч при каждой температуре. Максимальная температура отжига составляла 1600°C .

3. *Результаты и их обсуждение.* Спектры люминесценции, полученные на разных стадиях облучения и отжига кристаллов, представлены на рис. 1. Для необлученных синтетических алмазов спектр КЛ характеризуется широ-

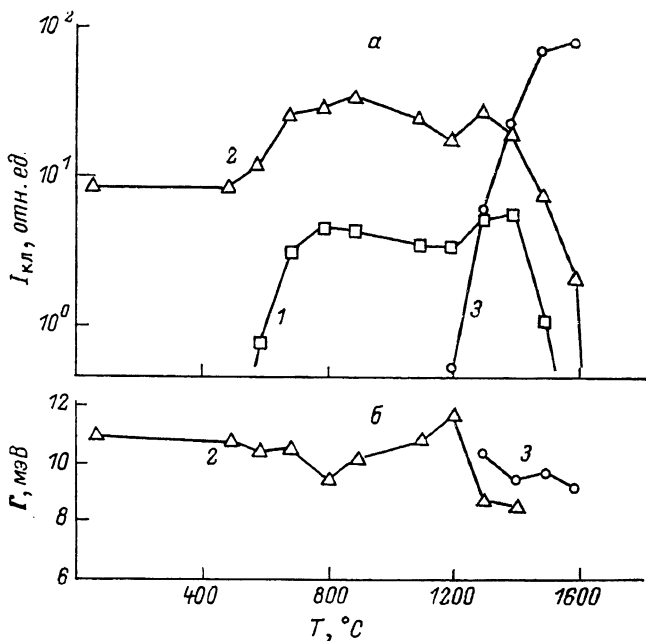


Рис. 2. Зависимость интенсивности I (а) и ширины Γ (б) бесфононных линий азотосодержащих центров от температуры отжига в спектрах КЛ синтетических алмазов, имплантированных ионами C^+ .

λ , нм: 1 — 638, 2 — 575, 3 — 503.

кой полосой с максимумом в области 560 нм, на фоне которой наблюдаются слабые линии хорошо известных оптических центров 575, 503 (H3), 484, 885 нм [6, 7] (рис. 1, а). Центры с бесфононными линиями 575 и 503 нм обусловлены азотосодержащими дефектами вакансионного типа, включающими один междоузельный и два замещающих атома азота соответственно, а центры с бесфононными линиями 484 и 885 нм порождены дефектами, содержащими атомы никеля. В спектрах ФЛ наряду с линией 575 нм наблюдается интенсивная линия 638 нм, порожденная хорошо изученным дефектом, включающим вакансию, связанную с замещающим атомом азота [8]. Появление в спектрах КЛ синтетических алмазов сразу после облучения (рис. 1, б) интенсивной линии 575 нм и D-полосы ($\lambda_{\text{max}}=680$ нм) и отсутствие интенсивных линий центров 741 (GR1) и 470 нм (TR12) резко контрастирует с поведением природных алмазов после аналогичного облучения, спектры которых не обнаруживают никаких линий азотосодержащих центров люминесценции, но имеют интенсивные линии 741, 470 нм [9]. Для наблюдаемых различий в спектрах природного и синтетического алмазов можно предложить два различных объяснения. Одно из них заключается в том, что синтетический алмаз, имея худшую по сравнению с природным алмазом эффективную теплопроводность, разогревается в области трека иона до $\sim 600\text{--}700^\circ\text{C}$, т. е. до температур, достаточных для активации люминесценции центров 575 нм и D-полосы, но недостаточных для полного

отжига центров *GR1* и *TR12*. Второе объяснение основано на рассмотрении синтетического алмаза в отличие от природного как термозакаленного кристалла, имеющего квазинеравновесную дефектную структуру. Термозакалка синтетических алмазов исследованных нами кристаллов обусловлена их охлаждением после синтеза от 1200 до ~ 800 °C за время 1 с. Облучение высокоэнергетичными ионами стимулирует, в свою очередь, разрушение такого квазиравновесия с образованием достаточно термостабильных дефектов.

Обращает на себя внимание сильное уширение бесфоновных линий в спектрах КЛ синтетических алмазов, подвергнутых облучению высокоэнергетичными ионами. Например, ширина бесфоновной линии центра 575 нм, наблюдающаяся в необлученных кристаллах, составляет около 2 мэВ, в то время как после облучения она доходит до 17 мэВ. Такого уширения линий опти-

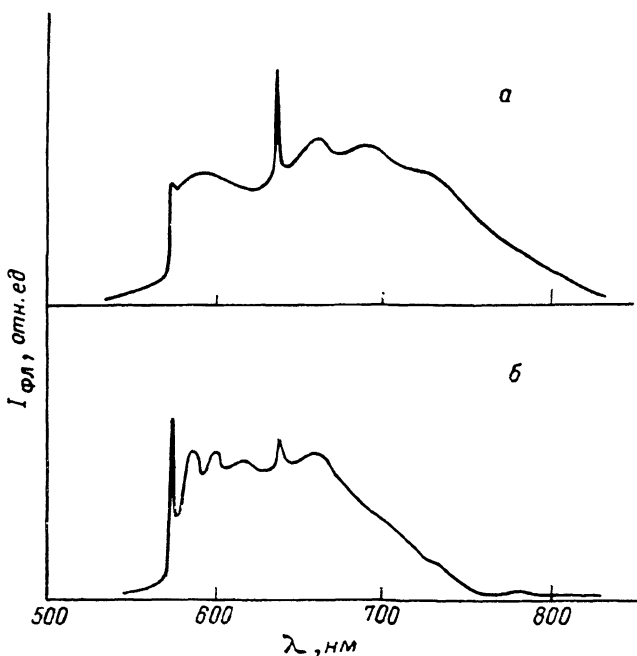


Рис. 3. Спектры ФЛ имплантированных алмазов, отожженных при температуре 1200 °C.
a — синтетические алмазы, ионы C^+ , *b* — природные алмазы типа IIa, ионы N^+ .

ческих центров после высокоэнергетичной имплантации не наблюдается в природных алмазах, что говорит, по-видимому, о значительных упругих напряжениях, возникающих в кристаллах синтетического алмаза, обусловленных большей его неоднородностью по сравнению с природными кристаллами и проявлением отмеченных выше термозакалочных эффектов.

Изменение спектральных характеристик бесфоновных линий наблюдаемых центров при отжиге представлено на рис. 2. Интенсивность линии 575 нм в КЛ значительно возрастает при $T_{отж} > 500$ °C и отжигается при $T_{отж} > 1400$ °C (аналогичное поведение центра 575 нм наблюдается в природных алмазах типа IIa, имплантированных ионами N^+ с обычными энергиями [6]). Интересным обстоятельством является то, что с усилением интенсивности линии центра 575 нм в спектрах КЛ появляется линия 638 нм (рис. 1, *в*). Согласно имеющимся к настоящему времени литературным данным, люминесценция центра 638 нм не возбуждается электронным пучком и он наблюдается только в ФЛ [8]. Такое необычное проявление линии 638 нм в КЛ объясняется возбуждением этого центра люминесценцией центра 575 нм, спектр излучения которого перекрывает спектр поглощения центра 638 нм. При $T_{отж} = 1300$ °C в спектрах синтетического имплантированного алмаза появляется центр 503 нм (*H3*) (рис. 1, *г*). Существенным различием поведения при отжиге азотосодержащих центров в природном алмазе типа IIa, имплантированном ионами N^+ с обыч-

ными энергиями, и в синтетическом алмазе, содержащем азот и облученном высокоэнергетичными ионами углерода, является то, что в последнем случае не происходит образования центра с бесфононной линией 415 нм ($N3$), обусловленного дефектом, включающим три замещающих атома азота [8]. Этот факт говорит о существенном различии в подвижности при высоких температурах атомов азота, введенных в алмаз ионной имплантацией и находящихся, по-видимому, преимущественно в междоузлиях, и атомов азота, захваченных в процессе синтеза и находящихся в замещающем положении. О разном положении в решетке алмаза атомов азота при введении их ионной имплантацией и в процессе синтеза свидетельствует то, что при одной и той же концентрации азота в имплантированных кристаллах отношение интенсивности линий цент-

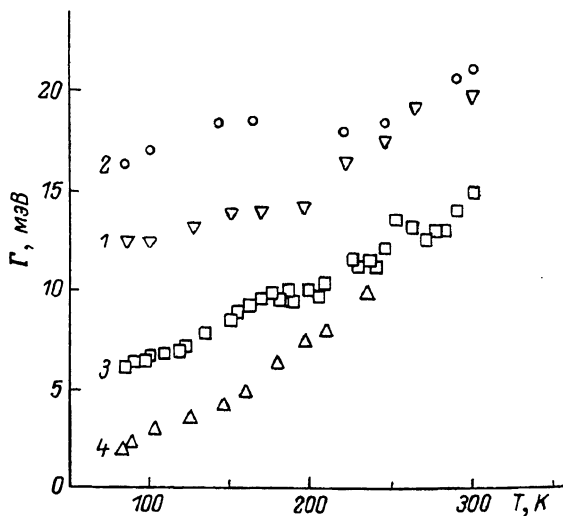


Рис. 4. Зависимость ширины Γ бесфононных линий 575 нм в спектрах КЛ от температуры.

Синтетические алмазы, ионы C^+ : 1 — грань (100), 2 — грань (111); природные алмазы: 3 — тип IIa, ионы N^+ , 4 — тип Ia, ионы C^+ .

ров 575 и 638 нм в десятки раз больше этого соотношения в синтетических алмазах, легированных азотом в процессе роста и облученных ионами углерода (рис. 3).

На рис. 2, б представлена зависимость изменения ширины бесфононных линий центров 575 и 503 нм ($N3$) от температуры отжига. Наиболее характерными особенностями являются максимальное уширение линии 575 нм при $T_{отж} = 1200^\circ C$ и последующее сужение ее при $T_{отж} = 1300^\circ C$. Напомним, что как раз в этом температурном диапазоне происходит образование центра $3N$, ширина линии которого уменьшается с увеличением температуры отжига.

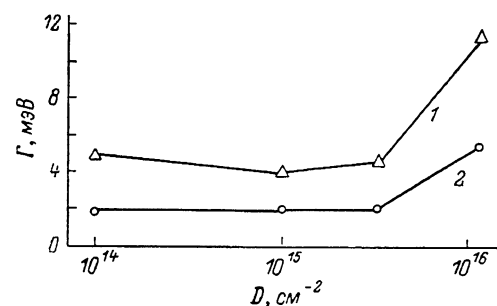


Рис. 5. Дозовая зависимость ширины бесфононных линий Γ в спектрах КЛ. λ , нм: 1 — 575, 2 — 389.

Наблюдаемое поведение линии 575 нм может быть объяснено искажением решетки вблизи порождающих этот центр дефектов некоторыми собственными дефектами при температурах $1200^\circ C$, что стимулирует отжиг центров 575 нм и агрегацию атомов азота в пары с образованием центра $N3$. Необходимость участия таких дефектов, активирующих движение дисперсных атомов азота при образовании более сложных комплексов, подтверждается также характером отжига центров 575 и 638 нм, возбуждаемых в ФЛ. Интенсивность линий этих центров в ФЛ синтетических алмазов не уменьшается после отжига при температурах $1600^\circ C$, что не совпадает с их поведением в КЛ. Принимая во внимание отмеченные выше особенности КЛ и ФЛ, можно сказать, что образование сложных комплексов азота типа центров $N3$ и уничтожение дефектов, содержащих одиночные атомы азота, типа центров 575, 638 нм будет иметь место только в областях скопления дефектов и проявляться, следовательно, преимущественно в КЛ.

Особенностью поведения оптических линий в синтетическом алмазе в отличие от природных алмазов, облученных ионами высоких энергий, является

также зависимость их температурного уширения (рис. 4). Наблюдается существенное уменьшение влияния температуры на ширину и энергетическое положение бесфононных линий. Наличие значительного искажения решетки, приводящее к неоднородному уширению линий, эффективно ослабляет также и величину электрон-фононного взаимодействия, обуславливающего температурное уширение. Из рисунка видно также, что имеется различие в температурном уширении бесфононных линий центров, возбуждаемых на разных гранях синтетического алмаза, что можно вслед за авторами работы [10] объяснить различиями процессов их роста и, следовательно, различиями их дефектной структуры. Дозовая зависимость уширения бесфононных линий центров люминесценции, наблюдаемых в кристалле, после облучения имеет явно пороговый характер (рис. 5) с критической дозой в области $\sim 3 \cdot 10^{16}$ см⁻². Поскольку эта критическая доза, с которой начинается уширение, одинакова для всех центров и всех исследованных кристаллов, это может означать, что при такой дозе происходят некоторые характерные для алмаза нарушения, сопровождающиеся появлением локальных механических упругих напряжений.

Представляется целесообразным проведение исследований пространственного распределения дефектов, вводимых в синтетические алмазы высокоэнергетичными ионами, с целью выяснения вклада в процессы дефектообразования электронного и ядерного торможения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Вавилов В. С., Гишпиус А. А., Конорова Е. А. Электронные и оптические процессы в алмазе. М., 1985. 120 с.
- [2] Farhner W. R., Heidemann K., Schottle P. — Phys. St. Sol. (a), 1982, v. 70, N 2, p. 463—472.
- [3] Takahashi M., Nakata J., Kajiyama K. — Japan. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, N 11, p. 2205—2209.
- [4] Макаров В. В. Пространственное распределение плотности генерации электронно-дырочных пар при бомбардировке карбида кремния электронами с энергией до 20 кэВ. — ФТП, 1975, т. 9, в. 6, с. 1098—1100.
- [5] Зайцев А. М. Изучение ионно-имплантированного алмаза методом катодолюминесценции. — Кр. сообщ. по физике ФИ АН СССР, 1979, № 12, с. 12—17.
- [6] Зайцев А. М., Гишпиус А. А., Вавилов В. С. Люминесценция азотосодержащих примесно-дефектных комплексов в ионно-имплантированных слоях природного алмаза. — ФТП, 1982, т. 16, в. 3, с. 397—403.
- [7] Вавилов В. С., Гишпиус А. А., Дравин В. А., Зайцев А. М., Жакупбеков Б. С. Катодолюминесценция природного алмаза, связанная с имплантированными примесями. — ФТП, 1982, т. 16, в. 11, с. 1996—2000.
- [8] Davies G. — Proc. Roy. Soc. (London), 1976, v. A348, p. 285—301.
- [9] Гишпиус А. А., Зайцев А. М., Вавилов В. С. Образование, отжиг и взаимодействие дефектов в ионно-имплантированных слоях природного алмаза. — ФТП, 1982, т. 16, в. 3, с. 404—411.
- [10] Вишневецкий А. С., Малооголовец В. Г., Никитюк А. Ф., Посунько Л. С. О некоторых особенностях катодолюминесценции синтетических алмазов. — Синтетические алмазы, 1975, в. 3, с. 7—11.