

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

14-85-893

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

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ  
В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ  
ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНОЙ ИОННОЙ  
ИМПЛАНТАЦИИ

Направлено в журнал "Физика и техника  
полупроводников"

---

\* Белорусский государственный университет, Минск

1985

## I. ВВЕДЕНИЕ

Возможность применения алмаза в полупроводниковой электронике специального назначения породила естественную активность исследователей в изучении ионной имплантации как наиболее эффективного метода введения примеси в этот материал<sup>1/</sup>. Молекулярно-лучевая эпитаксия, хорошо зарекомендовавшая себя в создании структур на основе многокомпонентных соединений и потеснившая ионную имплантацию, вряд ли будет с успехом применена в технологии алмаза. Преимуществом алмаза по отношению к другим материалам при формировании ионно-легированных областей является отсутствие в нем сколь-нибудь заметной высокотемпературной диффузии примесей. Это обстоятельство становится решающим в тех случаях, когда ставится задача получения многослойных легированных структур для эксплуатации при повышенных температурах.

Наиболее простой и очевидный способ создания заглубленных многослойных структур в кристаллах — ионная имплантация с энергией от единиц до сотен МэВ<sup>2,3/</sup>, позволяющая с большой степенью локальности вводить примесные атомы на глубину до сотен микрон. Однако прежде чем воспользоваться этим методом легирования, необходимо иметь данные об особенностях пространственного распределения вводимой примеси, характере дефектообразования, взаимодействии примеси и дефектов, электрической и оптической активации примеси и других эффектах, присущих такой 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. ЭКСПЕРИМЕНТ

Использовались монокристаллы специально выращенного синтетического алмаза с содержанием азота  $< 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а также природного алмаза типа IIa с содержанием азота от  $10^{15}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Облучение проводилось ионами  $\text{C}^+$  с энергией 82 МэВ до доз в интервале  $10^{14} + 10^{16} \text{ см}^{-2}$  на циклотроне У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Использование ионов углерода позволило исследовать особенности люминесценции с участием собственных дефектов структуры и их взаимодействие с технологическими примесями.

Термический отжиг образцов проводился в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па в гра-



фитовом контейнере в течение 1 часа при каждой температуре. Максимальная температура отжига составляла 1600°C.

Люминесценция возбуждалась в квазинепрерывном режиме либо электронным лучом (катодолуминесценция, КЛ) с энергией до 15 кэВ и плотностью тока 0,5 мАсм<sup>-2</sup>, либо лазерным излучением с длиной волны 0,53 мкм и мощностью 0,2 Вт (фотолюминесценция, ФЛ). Глубина возбуждения облученного алмаза в случае КЛ не превышает 3 мкм, что соответствует глубине проникновения возбуждающих электронов<sup>/4/</sup>, при этом расширение возбуждаемого слоя за счет диффузии неравновесных носителей не происходит из-за малого времени их жизни<sup>/5/</sup>. При ФЛ возбуждение облученного слоя происходит по всей глубине, из-за малой величины коэффициента поглощения света с длиной волны 0,53 мкм в алмазах, облученных ионами в исследуемом интервале доз.

Поскольку энергия кванта возбуждающего света в случае ФЛ меньше ширины запрещенной зоны и возбуждение идет через глубокие центры с низкой концентрацией, то при используемых мощностях лазерного излучения уровень возбуждения ФЛ значительно ниже уровня возбуждения КЛ, где доминирует межзонная генерация и к тому же в ограниченном объеме. 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 и их комплексное применение, как будет показано ниже, позволяют изучать неразрушающим образом характер дефектообразования в глубоких слоях облученных кристаллов.

### 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 широкой полосой с максимумом в области 560 нм, на фоне которой наблюдаются слабые линии известных оптических центров 575, 503(НЗ), 484, 885 нм<sup>/6,7/</sup>. Центры 575 и 503 нм обусловлены азотсодержащими дефектами вакансионного типа, включающими один междоузельный и два замещающих атома азота соответственно, а центры 484 и 885 нм порождены дефектами, содержащими атомы никеля. В спектрах ФЛ наряду с линией 575 нм наблюдается интенсивная линия 638 нм, также связанная с примесным азотом (дефект, обуславливающий линию 638 нм, хорошо изучен и представляет собой вакансию, связанную с заме-

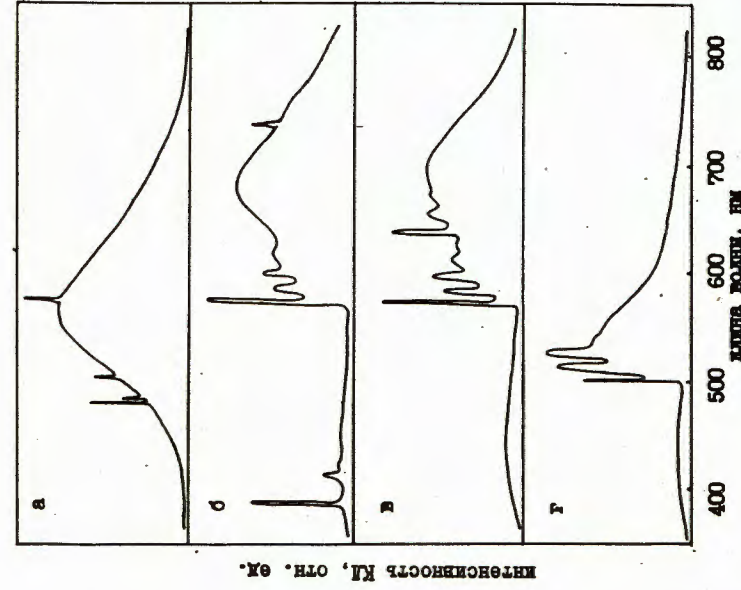


Рис. 1. Спектры КЛ синтетических алмазов: исходные образцы (а), после имплантации ионами С<sup>+</sup> (б), после имплантации ионами С<sup>+</sup> и отжига при температурах Т<sub>отж</sub> = 1200°C (в), Т<sub>отж</sub> = 1600°C (г).

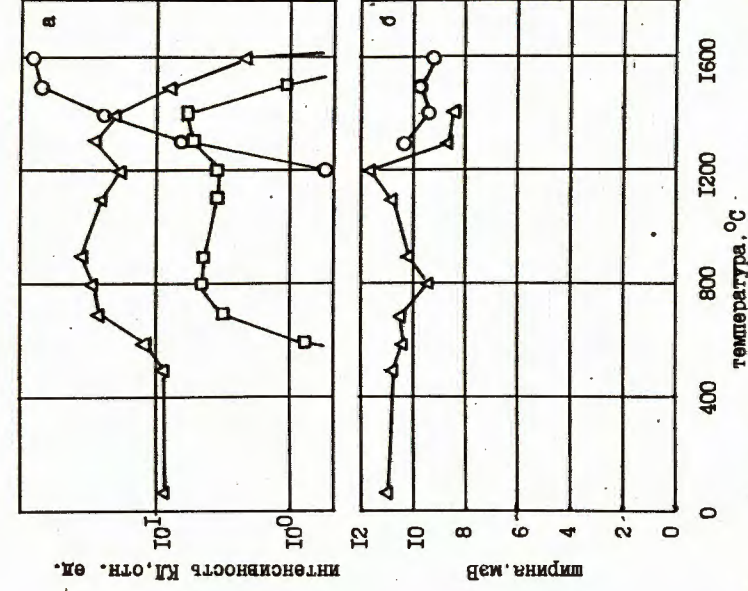


Рис. 2. Зависимость интенсивности (а) и ширины (б) бесфоновых линий азотсодержащих центров от температуры отжига в спектрах КЛ синтетических алмазов, имплантированных ионами С<sup>+</sup>. 638 нм - □, 575 нм - Δ, 503 (НЗ) - ○.

шающим атомом азота<sup>/8/</sup>). Появление в спектрах КЛ синтетических алмазов сразу после облучения интенсивной линии 575 нм и D-полосы ( $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ нм}$ <sup>/9/</sup>) и отсутствие интенсивных линий 741 нм (GR1) и 470 нм (TR12) резко контрастирует с подобными спектрами природных алмазов типа IIa, которые не обнаруживают азотсодержащих центров люминесценции, но имеют интенсивные линии GR1, TR12<sup>/9/</sup>. Одно из объяснений обнаруженного различия заключается в том, что синтетический алмаз, имея меньшую по сравнению с природным алмазом эффективную теплопроводность, разогревается в области трека иона до температур  $\sim 600 + 700^\circ\text{C}$ , то есть 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 быстрым охлаждением после синтеза от температуры  $1200^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  за время 1 с. Облучение высокоэнергетичными ионами, в свою очередь, стимулирует разрушение такого квазиравновесия с образованием термостабильных дефектов.

Обращает на себя внимание сильное уширение бесфононных линий в спектрах КЛ синтетических алмазов, подвергнутых облучению высокоэнергетичными ионами. Например, ширина линии 575 нм, наблюдающаяся в спектрах необлученных кристаллов, составляет около 2 мэВ, в то время как после облучения она увеличивается до 17 мэВ. Такого уширения линий оптических центров после высокоэнергетичной имплантации не наблюдается в природных алмазах, что указывает, по-видимому, на значительные упругие напряжения, возникающие в кристаллах синтетического алмаза, обусловленные большей его неоднородностью по сравнению с природными кристаллами и проявлением отмеченных термозакалочных эффектов.

Изменение спектральных характеристик наблюдаемых центров при отжиге представлено на рис. 2. Интенсивность линии 575 нм в КЛ значительно возрастает при температурах отжига  $T_{\text{отж}} > 500^\circ\text{C}$  и отжигается при  $T_{\text{отж}} > 1400^\circ\text{C}$  (аналогичное поведение центра с линией 575 нм наблюдается в природных алмазах типа IIa, имплантированных ионами  $N^+$  с обычными энергиями<sup>/6/</sup>). Интересным обстоятельством является то, что с увеличением интенсивности линии 575 нм в спектрах КЛ появляется линия 638 нм (см. рис. 1в). Согласно имеющимся к настоящему времени данным, центр с линией 638 нм не возбуждается электронным пучком и проявляется только в ФЛ<sup>/8/</sup>. Такое необычное появление центра с линией 638 нм в КЛ объясняется его возбуждением люминесценцией центра с линией 575 нм, спектр излучения которого перекрывает спектр поглощения

центра с линией 638 нм. При температурах  $T_{\text{отж}} = 1300^\circ\text{C}$  появляется линия 503 нм (центр НЗ). Существенным отличием поведения при отжиге азотсодержащих центров в природном алмазе типа IIa, имплантированных ионами  $N^+$  с обычными энергиями (десятки и сотни кэВ), и в синтетическом алмазе, содержащем азот и облученном высокоэнергетичными ионами углерода, является то, что в последнем случае не происходит образования центра с линией 415 нм<sup>(N3)</sup>, обусловленного дефектом, включающим три замещающих атома азота<sup>/6/</sup>. 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, 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 575 и 638 нм в десятки раз больше этого соотношения в кристаллах, легированных азотом в процессе роста и облученных ионами углерода (рис. 3).

На рис. 2б представлена зависимость изменения ширины бесфононных линий центров 575 и 503 (НЗ) нм от температуры отжига. Наиболее характерной особенностью является максимальное уширение линии 575 нм при  $T_{\text{отж}} = 1200^\circ\text{C}$  и последующее сужение её при  $T_{\text{отж}} = 1300^\circ\text{C}$ . Напомним, что как раз в этом температурном диапазоне происходит образование центра НЗ, ширина линии которого уменьшается с увеличением температуры отжига. Наблюдаемое поведение центра с линией 575 нм может быть объяснено искажением решетки вблизи порождающих его дефектов некоторыми собственными дефектами при температуре отжига  $T_{\text{отж}} = 1200^\circ\text{C}$ , что стимулирует отжиг центров 575 нм и агрегацию атомов в пары с образованием центра НЗ. 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 (см. рис. 4). Видно, что в природном алмазе, имплантированном ионами азота, центры отжигаются при  $T_{\text{отж}} > 1400^\circ\text{C}$ , в то время как в синтетическом алмазе, содержащем азот, они не отжигаются при  $T_{\text{отж}} = 1600^\circ\text{C}$ . Принимая во внимание отмеченные выше особенности КЛ и ФЛ, можно сказать, что образование сложных комплексов азота типа центров НЗ и уничтожение дефектов, содержащих дисперсные атомы азота, типа центров с линиями 575, 638 нм, будет иметь место только в области 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 (см. рис. 5).

ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛ, ОТН. ЕД.

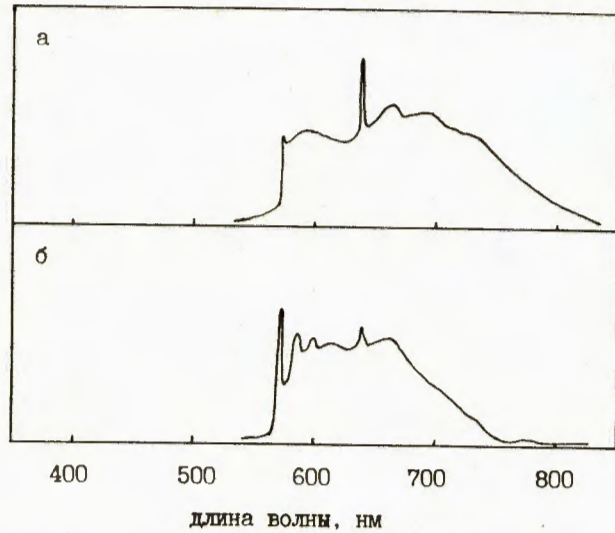


Рис. 3. Спектры ФЛ имплантированных алмазов, отожженных при  $T_{отж} = 1200^{\circ}\text{C}$ : синтетические алмазы, ионы  $\text{C}^+$  (а), природные алмазы типа IIIa, ионы  $\text{N}^+$  (б).

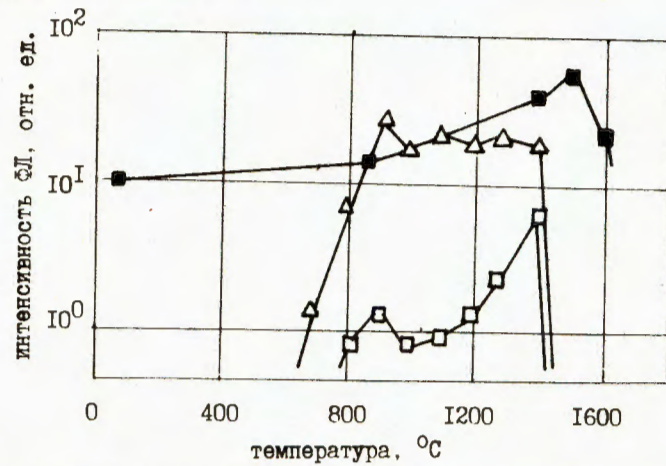


Рис. 4. Зависимость интенсивности бесфононных линий азотсодержащих центров от температуры отжига в спектрах ФЛ природных алмазов, имплантированных ионами  $\text{N}^+$ , 638 нм -  $\square$ , 575 нм -  $\Delta$ , синтетических алмазов, имплантированных ионами  $\text{C}^+$ , 638 -  $\blacksquare$ .

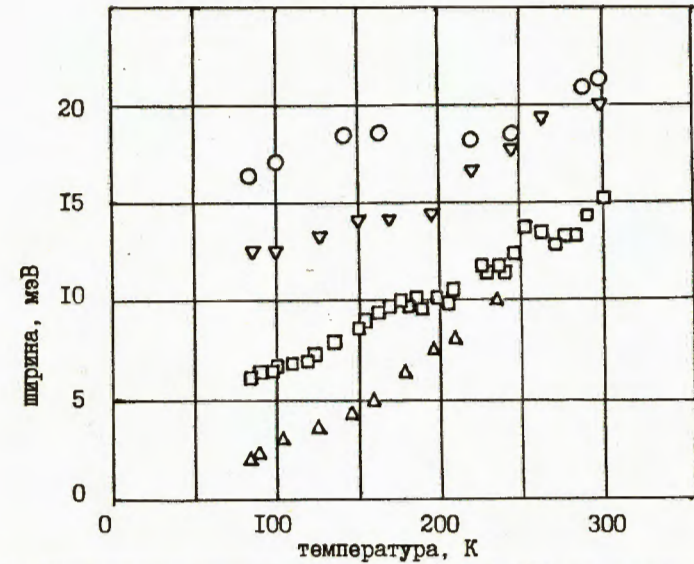
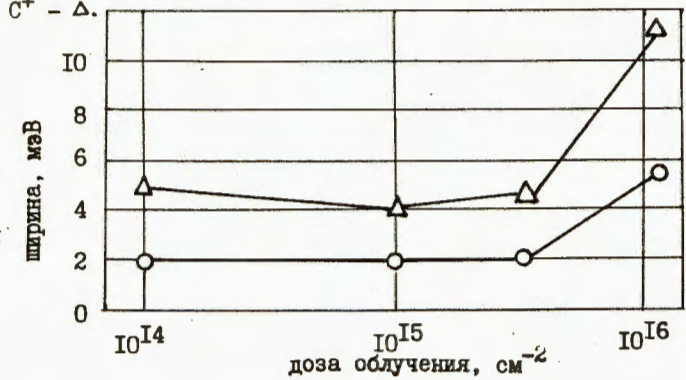


Рис. 5. Зависимость ширины бесфононных линий 575 нм в спектрах КЛ от температуры. Синтетические алмазы, ионы  $\text{C}^+$ : грань (100) -  $\nabla$ , грань (111) -  $\circ$ , природные алмазы: тип IIIa, ионы  $\text{N}^+$  -  $\square$ , тип Ia, ионы  $\text{C}^+$  -  $\Delta$ .

Рис. 6. Дозовая зависимость ширины бесфононных линий в спектрах КЛ: 575 нм -  $\Delta$ , 389 -  $\circ$ .



Наблюдается существенное уменьшение влияния температуры на ширину и энергетическое положение бесфононных линий. Наличие искажения решетки, приводящего к неоднородному уширению линий, эффективно ослабляет также и величину электрон-фононного взаимодействия, обуславливавшего температурное уширение. Из рисунка видно, 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 кристаллах после облучения имеет пороговый характер (см. рис.6) с критической дозой в области  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Поскольку эта критическая доза, с которой начинается уширение, одинакова для всех центров и для всех исследованных кристаллов, то это может означать, что для этой дозы в алмазе характерны нарушения, сопровождающиеся появлением локальных механических упругих напряжений.

#### 4. ВЫВОДЫ

Результаты настоящей работы показывают существенное отличие процессов дефектообразования в синтетических алмазах по сравнению с природными при высокоэнергетичной ионной имплантации. Эти различия обусловлены, по-видимому, значительной чувствительностью дефектной структуры алмаза к сильному электронному возбуждению решетки, имеющему место при торможении быстрых ионов.

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

Авторы благодарят профессора Ю.Ц.Оганесяна за интерес и постоянное внимание к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов В.С. и др. Электронные и оптические процессы в алмазе. М., "Наука", 1985.
2. Fahner et. al. Phys. Stat. Sol.(a), 1982, v.70, p. 463
3. Takahashi et. al. Jap. J. Appl. Phys., 1981, v. 20, p. 2205.
4. Макаров В.В. ФТП, 1975, 9, с.1098.
5. Зайцев А.М. Кратк. сообщ. по физ., 1979, № 12, с.12.
6. Зайцев А.М. и др. ФТП, 1982, 16, с.397.
7. Вавилов В.С. и др. ФТП, 1982, 16, с.1996.
8. Davies G. Proc. Roy. Soc. London, 1976, v. A348, p. 285.
9. Гиппиус А.А. и др. ФТП, 1982, 16, с.404.
10. Вишневский А.С. и др. Синтет. алм., 1975, №3, с.7.

Рукопись поступила в издательский отдел  
II декабря 1985 года.

Вариченко В.С. и др.  
Дефектообразование в синтетическом алмазе  
при высокоэнергетичной ионной имплантации

14-85-893

Методами катодо- и фотолюминесценции исследована дефектная структура в синтетическом алмазе, облученном ионами углерода с энергией 82 МэВ в интервале доз  $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Обнаружено существенное влияние несовершенств кристаллической решетки на спектральные характеристики оптически активных центров, что проявляется в уширении бесфононных линий в спектрах люминесценции /с 2 до 17 мэВ для линии центра 575 нм/ и ослаблении электрон-фононного взаимодействия. Дозовая зависимость уширения бесфононных линий центров люминесценции имеет пороговый характер с критической дозой в области  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Varichenko V.S. et al.  
Damage Formation in Synthetic Diamond  
at High Energy Ion Implantation

14-85-893

Damage structure in synthetic diamond irradiated with carbon ions at 82 MeV within the  $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  dose range was investigated by the cathode- and photoluminescence methods. Significant influence of crystal lattice damages on spectral characteristics of optic active centers has been found. It manifests itself in widening of phononless lines in luminescence spectra /from 2 upto 17 MeV for the 575 nm centre line/ and weakening of electron-phonon interaction. Dose dependence of phononless lines of luminescence centres has a threshold character with a critical dose in the  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  region.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985