

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

1-181

P14-88-44

**В.С.Вариченко*, А.Ю.Дидык, А.М.Зайцев*,
В.И.Кузнецов, В.М.Кулаков*, А.А.Мельников*,
С.П.Плотникова*, В.А.Скуратов, В.Ф.Стельмах*,
В.Д.Шестаков**

**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В АЛМАЗЕ
ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНОЙ
ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ**

Направлено в журнал
"Физика и техника полупроводников"

* Белорусский государственный университет, Минск

1988

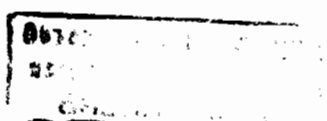
1. ВВЕДЕНИЕ

Образование радиационных дефектов в кристаллах, облученных тяжелыми ионами с энергиями выше 1 МэВ/а.е.м., значительно отличается от дефектообразования при ионной имплантации (область энергий десятки и сотни кэВ^{1-3/}). Во-первых, при энергиях выше 1 МэВ/а.е.м. ионы более глубоко проникают в облучаемый материал, при этом проективный пробег частиц значительно превышает их среднеквадратичный разброс ($R_p \gg \Delta R_p$), что приводит к формированию узкого ионно-легированного слоя. Во-вторых, создается высокая плотность удельных ионизационных потерь энергии вдоль трека тяжелого иона. В-третьих, образование первичных дефектов (пар Френкеля) обусловлено упругими потерями энергии за счет рассеяния быстрых ионов, что приводит к сильно неоднородной дефектной структуре по пробегу иона. В-четвертых, при энергиях ионов, превышающих величину кулоновского барьера протекания ядерных реакций, такие реакции могут происходить, хотя вклад от них в дефектообразование и незначителен.

Необходимо отметить, что образованием точечных дефектов при потерях энергии на неупругое электронное торможение тяжелого иона пренебрегают, однако на такие процессы затрачивается свыше 80% энергии иона, поэтому выяснение влияния удельных ионизационных потерь энергии на дефектообразование представляет значительный интерес для понимания механизмов взаимодействия тяжелых заряженных частиц с кристаллами.

Одним из модельных кристаллов, перспективных для изучения дефектообразования при высокоэнергетичном ионном облучении, может служить кристалл алмаза, характеризующийся наибольшей величиной ковалентных связей, малыми коэффициентами атомной диффузии^{4/} и, как следствие, термостабильной дефектной структурой. Эти особенности делают алмаз уникальным объектом при исследовании процессов первичного дефектообразования в таких сильно неоднородных и неравновесных системах, как ионно-легированные слои.

В настоящей работе люминесцентными методами изучаются кристаллы алмаза, облученные высокоэнергетичными ионами углерода и меди, с целью определения закономерностей дефектообразования и эволюции дефектной структуры при отжиге.



2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные образцы природного алмаза типа Ia (азотсодержащие) и IIa (безазотные) представляли собой пластинки в плоскостях (110) и (111). Концентрация агрегированного азота в форме А-дефектов в образцах типа Ia определялась по методике, описанной в^{5/}, и составляла величину более 10^{19} см⁻³. Концентрация азота в образцах типа IIa оценивалась по интенсивности люминесценции азотсодержащих центров N3, N3 и полосы 575 нм и не превышала 10^{15} см⁻³. Облучение образцов проводилось на ускорителе У-300 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ ионами углерода с энергией 82 МэВ в интервале доз $10^{14} \div 1,2 \cdot 10^{16}$ ион/см² и ионами меди с энергией 64 МэВ до дозы 10^{14} ион/см².

Дефектная структура образцов исследовалась методами катодолюминесценции (КЛ, энергия возбуждающих электронов 10 кэВ) и фотолюминесценции (ФЛ, длина волны возбуждающего света 0,53 мкм) при температуре 80 К. Относительная концентрация центров люминесценции в облученных образцах оценивалась по интенсивностям соответствующих бесфонных линий (БФЛ), отнесенным к интенсивности А-полосы, которая, как и в^{6/}, выбрана в качестве эталона, исключая влияние изменения жизни неравновесных носителей заряда.

Изохронный отжиг образцов после облучения проводился в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па в графитовом контейнере до температуры 1600 °С. Время отжига при каждой температуре составляло 1 час. Распределение люминесцирующих дефектов по глубине образца изучалось послойным ионным травлением образцов (ионы аргона с энергией 5 кэВ).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры КЛ и ФЛ, полученные на разных стадиях облучения и отжига, представлены на рис. 1. Широкая полоса с максимумом в области 440 нм (А-полоса), наблюдающаяся в спектрах КЛ исходных образцов (рис. 1а), обусловлена дефектами нерадиационного происхождения и, вероятнее всего, дислокациями^{7/} или донорно-акцепторными парами, расположенными в ядрах дислокаций^{8/}. Сразу после имплантации общая интенсивность люминесценции облученной поверхности образцов сильно уменьшается, и, в случае ионов меди, люминесценция практически не регистрируется. В спектрах КЛ образцов, облученных ионами углерода (рис. 1б) наблюдаются линии характерных радиационных центров GR1 (нейтральная вакансия^{9/}) с БФЛ 741 нм, TR12 (предположительно, двойная пара Френкеля^{12/}) с БФЛ 470 нм, 3Н (собственный радиационный

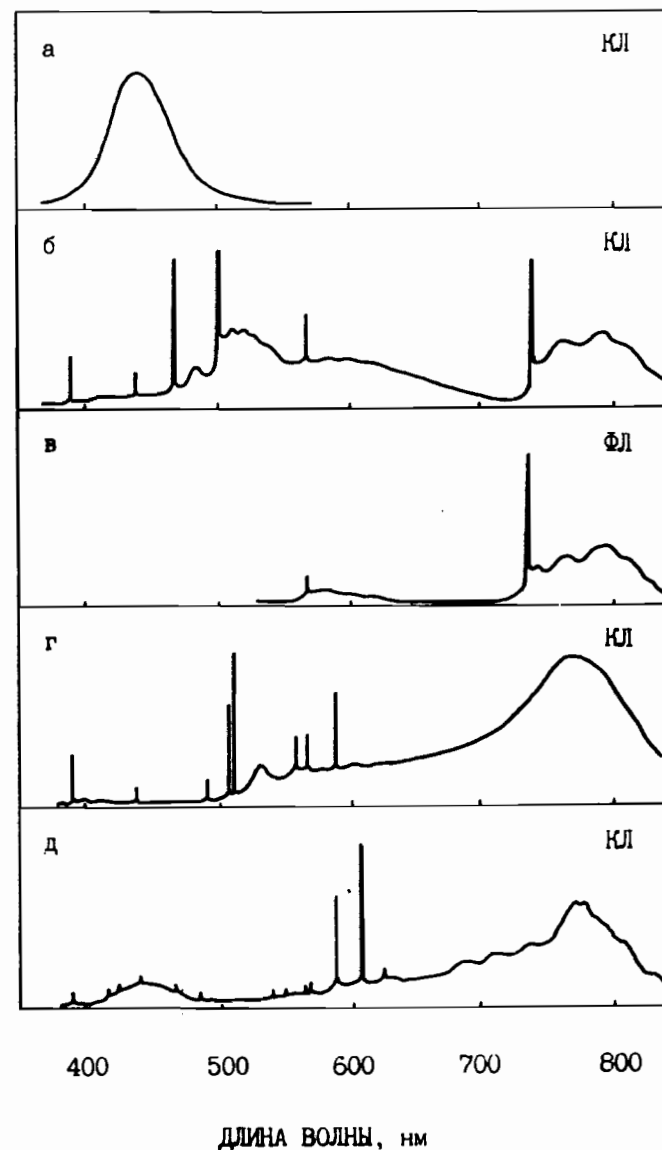


Рис.1. Спектры катодо- и фотолюминесценции при температуре 80 К образцов алмаза типа IIa, имплантированных ионами углерода с энергией 82 МэВ: а - исходный; б, в - после имплантации; г, д - после имплантации и отжига при 1000 °С /г/, 1400 °С /д/.

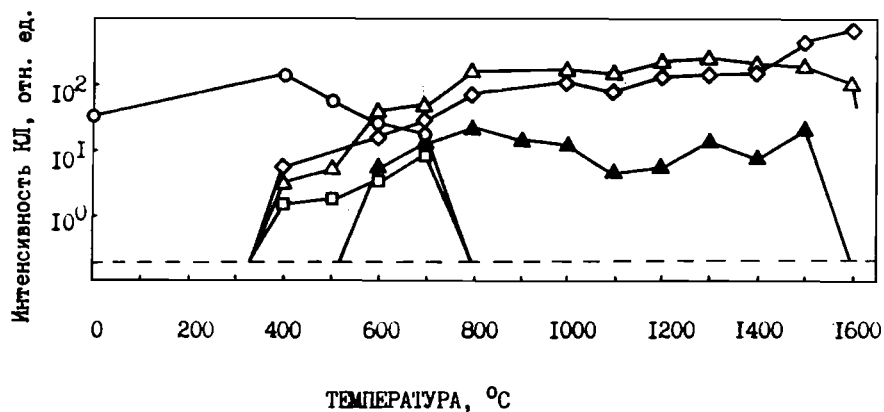


Рис.2. Зависимость от температуры отжига интенсивности бесфоновых линий центров катодолуминесценции в образцах алмаза типа Ia, имплантированных ионами меди с энергией 64 МэВ: \diamond - 503,2 нм (H3); \square - 470 нм (TR12); Δ - 575 нм; \blacktriangle - 638 нм; \circ - 741 нм (GR1).

дефект, природа которого однозначно не установлена /11/, с БФЛ 503,5 нм. В спектрах ФЛ регистрируется электронно-колебательная система центра GR1 (рис. 1в). Особенностью спектров люминесценции алмазов типа IIa, имплантированных ионами углерода с энергией, превышающей кулоновский барьер ядерной реакции $^{12}\text{C} + ^{12}\text{C}$, является появление известного центра с БФЛ 575 нм, обусловленного азотсодержащим дефектом /11/. Отжиг имплантированных образцов (рис. 1г,д) приводит к значительным изменениям в их спектрах, причем весьма существенным является присутствие примеси азота в исходных образцах. На рис.2,3 представлено изменение при изохронном отжиге интенсивности люминесценции наиболее характерных радиационных центров, возникающих в образцах типа Ia и IIa после ионной имплантации.

Известные центры GR1, TR12 и H3 отжигаются во всех образцах, имплантированных ионами как углерода, так и меди при температурах $800 \div 900^\circ\text{C}$. При температурах более 500°C в спектрах азотсодержащих образцов типа H3 возникают интенсивные линии азотных центров H3 (БФЛ 503,2 нм и 575 нм), интенсивность которых растет до температуры 1600°C (рис.2). В случае облучения ионами меди, в отличие от облучения углеродом, в спектрах азотсодержащих образцов при температурах более 600°C возникает центр с БФЛ 638 нм. Появление центра с 638 нм само по себе необычно для КЛ алмазов /12/, подобный эффект, однако, на-

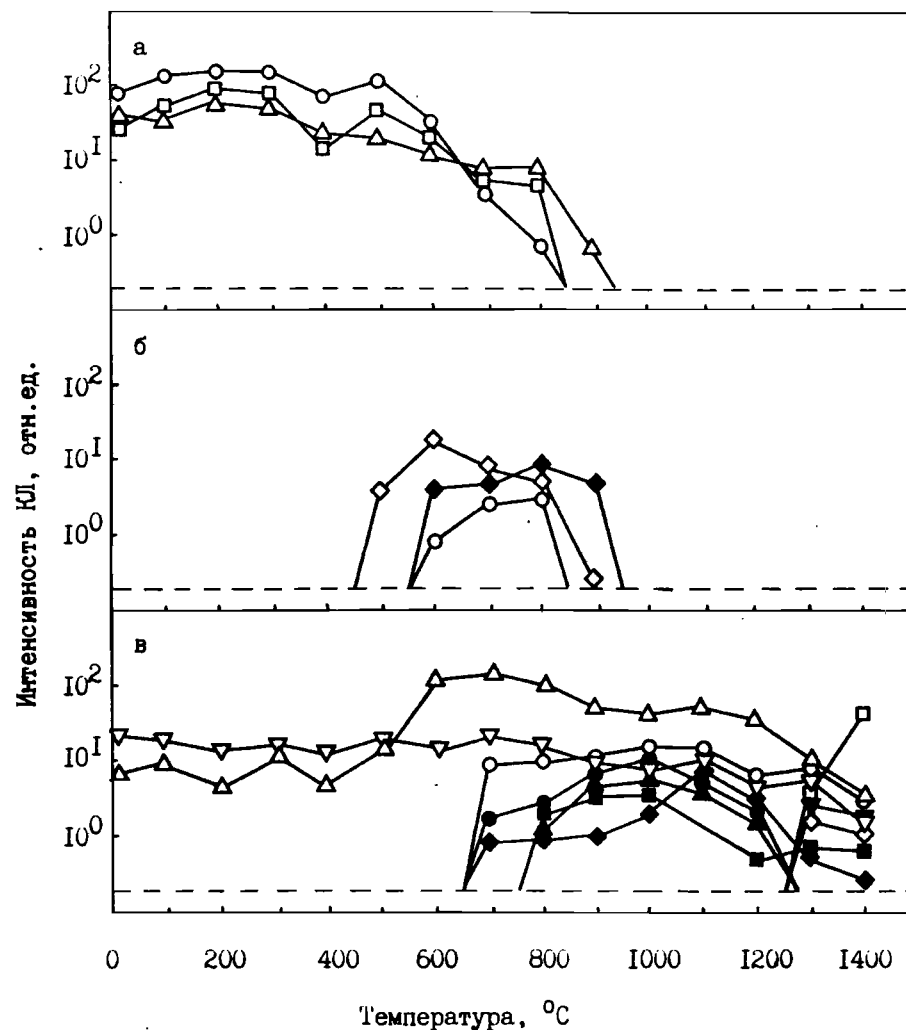


Рис.3. Зависимость от температуры отжига интенсивности бесфоновых линий центров катодолуминесценции в образцах алмаза типа IIa, имплантированных ионами углерода с энергией 82 МэВ: а: Δ - 503,5 нм (H3); \square - 470 нм (TR12); \circ - 741 нм (GR1); б: \circ - 412 нм; \diamond - 484,5 нм; \blacklozenge - 510,8 нм; в: \circ - В-полоса; ∇ - 389 нм; \blacktriangle - 509 нм; \bullet - 511,5 нм; \blacktriangledown - 553,5 нм; \blacklozenge - 563 нм; \diamond - 573,5 нм; Δ - 575 нм; \blacksquare - 590 нм; \square - 602 нм.

блюдался при исследовании синтетических алмазов, подвергнутых высокоэнергетичной ионной имплантации^{/13/}.

Для безазотных кристаллов, облученных ионами углерода, имеет место иная ситуация (рис.3). Во всем диапазоне изменения температуры присутствуют центры с БФЛ 389 и 575 нм, появившиеся после имплантации. В интервале температур $500 \pm 600^\circ\text{C}$ возникают неизвестные ранее БФЛ 412; 484,5; 520,8 нм, которые отжигаются одновременно с центрами GR1, TR12 и 3H. При температурах выше 700°C наблюдаются электронно-колебательные полосы с БФЛ 509; 511,5; 563; 590 нм и характерная для ионно-имплантированных алмазов В-полоса^{/10/}. Дальнейший отжиг при температуре 1300°C приводит к появлению большого количества центров с узкими БФЛ 427; 471; 553,5; 559,7; 569,3; 573,5; 602; 616,2 нм, среди которых наиболее интенсивными являются линии 553,5; 573,5; 602 нм. И наконец, отжиг при температуре 1400°C характеризуется резким увеличением интенсивности БФЛ 602 нм, появлением центров с БФЛ 418; 488,3; 540,6; 614,7 нм и одновременным ослаблением интенсивности всех упомянутых выше линий. Такое многообразие линий люминесценции, не свойственное для алмазов, имплантированных ионами с обычными энергиями, свидетельствует о значительных отличиях дефектообразования, производимого высокоэнергетичными ионами. Центры с БФЛ 511,5 и 563 нм наблюдались ранее при облучении алмазов ионами углерода обычных энергий^{/10/}, центры с БФЛ 511,5 и 590 нм наблюдались при подпороговом дефектообразовании^{/14/}. Линии 412; 418; 427; 441; 471; 484,5; 488,3; 509; 510,8; 540,6; 553,5; 559,7; 569,3; 573,5; 602; 614,7; 616,2 нм зарегистрированы впервые и являются, вероятно, характерной чертой именно высокоэнергетичного ионного облучения.

Необходимо отметить также изменения, происходящие с В-полосой при температуре отжига 1400°C . В отличие от имплантации ионами любого типа низких энергий и высокоэнергетичными ионами азота^{/15/}, в данном случае изменяется форма В-полосы, что проявляется в появлении эквидистантной структуры на ее фоне. Это может быть связано с уменьшением электрон-фононного взаимодействия соответствующих дефектов с акустическими фононами и усилением вклада квазилокального колебания с энергией ~ 65 мэВ.

В настоящей работе на основании анализа величины температурного уширения соответствующих БФЛ мы предполагаем междоузельную природу центров люминесценции, проявляющихся при отжиге образцов алмаза типа IIa, имплантированных ионами углерода. На рис. 4 видно, что эти линии менее чувствительны к температуре, в отличие от БФЛ таких центров, как GR1 или 575 нм. Отсутствие значительного температурного уширения БФЛ

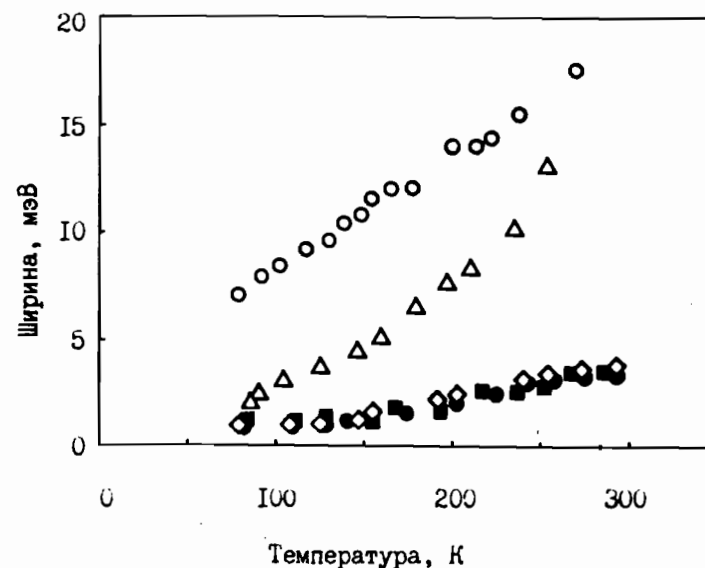


Рис.4. Зависимость температурного уширения бесфононных линий центров катодолуминесценции в образцах алмаза типа IIa, имплантированных ионами углерода с энергией 82 МэВ: ◇ — 509 нм; ■ — 511,5 нм; ● — 563 нм; △ — 575 нм; ○ — 741 нм (GR1).

говорит о том, что атомная конфигурация порождающих их дефектов слабо изменяется при фотопереходе. Такую ситуацию можно ожидать в случае междоузельных дефектов, имеющих более короткие и более жесткие межатомные связи в сравнении с замещающими и тем более вакансионными дефектами. Подобные рассуждения аналогичны тем, которые использованы в работах^{/10,11,16/}, обосновывающих различную "оптическую" мягкость люминесцентных центров вакансионного и междоузельного происхождения, с той лишь разницей, что в настоящем случае имеет место динамическое (температурное) искажение дефекта, в отличие от статического, возникающего при одноосных деформациях кристалла.

Отсутствие в спектрах азотсодержащих алмазов линий собственных радиационных центров междоузельной природы, наблюдающихся в безазотных образцах, согласуется с результатами, полученными на кристаллах, имплантированных ионами обычных энергий^{/10/}, и связано, по-видимому, с тушащим действием примеси азота.

Пространственное распределение интенсивности центров люминесценции по глубине ионно-облученного слоя представлено на рис.5. В безазотных алмазах, облученных ионами углерода, в от-

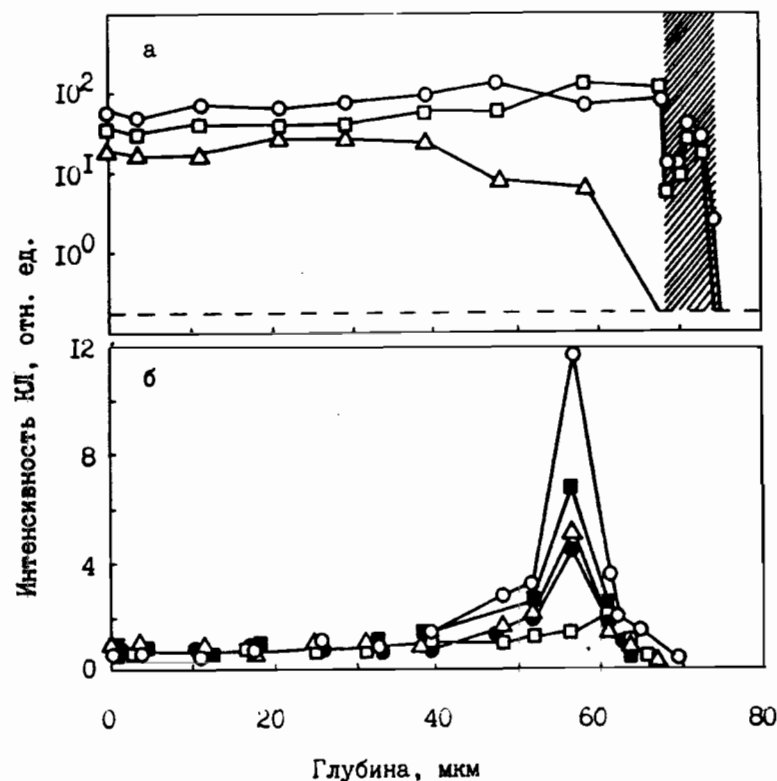


Рис. 5. Распределение интенсивности бесфононных линий центров катодолуминесценции по глубине облученного слоя образцов алмаза типа IIIa, имплантированных ионами углерода с энергией 82 МэВ: а - Δ - 503,5 нм (3H), \square - 470 нм (TR12), \circ - 741 нм (GR1); б - температура отжига 1000 °С Δ - 509 нм, \circ - 511,1 нм, \bullet - 563 нм, \square - 590 нм, \blacksquare - В-полоса. Предполагаемая ионно-легированная область заштрихована.

личие от случая имплантации азота /15/, "примесная" ионно-легированная область не проявляется сразу после облучения в виде профиля распределения некоего оптического центра. Однако эту область можно достаточно точно определить, предположив, что, как и в случае имплантации ионами азота, центр 3H вводится в облученную, но не легированную область. На рис. 5а видно, что дефекты, порождающие центры GR1 и TR12, проникают глубже дефектов, обуславливающих центр 3H (предполагаемая ионно-

легированная область заштрихована). В отличие от случая имплантации ионами азота, при облучении ионами углерода наблюдается хорошее соответствие расчетной и экспериментальной величины среднего пробега ионов ~ 72 мкм /17/.

Особенностью дефектообразования при имплантации ионов углерода является значительное уменьшение интенсивности центров GR1 и TR12 в области остановки ионов (рис. 5а). Этот факт, не имеющий аналога при облучении ионами азота, может быть объяснен большей величиной электронного торможения ионов углерода и их большей дефектообразующей способностью. В результате этого происходит значительное локальное выделение энергии, приводящее к усилению дефектности матрицы и, следовательно, резкому усилению каналов безызлучательной рекомбинации носителей заряда и уменьшению эффективности люминесценции. Предложенное объяснение подтверждается также значительным уширением бесфононной линии GR1 в отмеченном слое, указывающим на сильное разупорядочение решетки.

Интересным представляется пространственное распределение интенсивности центров с БФЛ 509; 511,5; 563; 590 нм, а также В-полосы (рис. 5б), наблюдающихся в безазотных алмазах, облученных углеродом и отожженных при температуре 1000 °С. В слое на глубине 56 ± 62 мкм наблюдается максимум их интенсивности. Наличие подобного максимума в своем распределении не обнаруживают центры GR1, TR12 и 3H в образцах, облученных как углеродом, так и азотом /15/. Вероятное объяснение этого факта может следовать из предположения, что увеличение интенсивности указанных центров связано с увеличением концентрации междоузельных атомов углерода, введенных ионной имплантацией, и находящихся, по-видимому, преимущественно в междоузельных положениях.

Если предположение о междоузельном происхождении центров с БФЛ 509; 511,5; 563; 590 нм, а также В-полосы верно, то люминесценция алмаза, подвергнутого высокоэнергетичной ионной имплантации углерода, предоставляет хорошую возможность наблюдения за поведением собственных междоузлий, введенных в локальную область кристалла наравне с другими примесными атомами.

Несоответствие максимума интенсивности междоузельных центров (56 ± 61 мкм) области остановки имплантированных ионов (~ 72 мкм) в настоящее время не находит полного объяснения; можно лишь предположить, что мы имеем дело с миграцией междоузельных атомов при повышенных температурах, стимулированной порожденной высокоэнергетичными ионами специфической дефектной структурой.

Пространственное распределение центров люминесценции в азотсодержащих алмазах, облученных ионами меди, имеет свои особен-

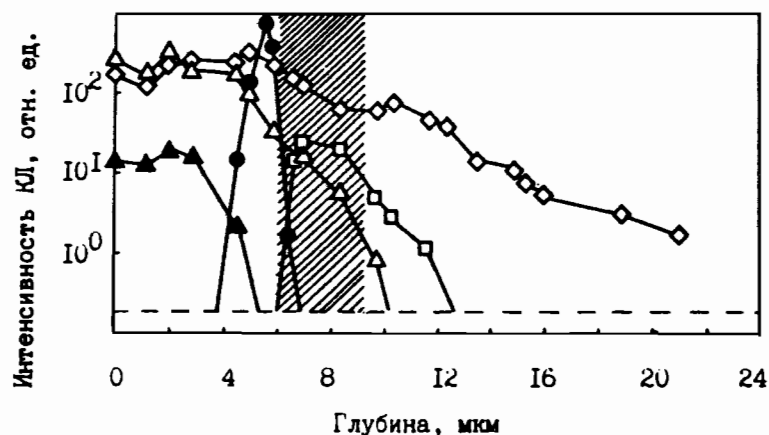


Рис.6. Распределение интенсивности бесфононных линий центров катодолюминесценции по глубине облученного слоя образцов алмаза типа Ia, имплантированных ионами меди с энергией 64 МэВ и отожженных при температуре 1400°C: □ — 415 нм; ◇ — 503 нм; Δ — 575 нм; ▲ — 638 нм; ● — В-полоса. Предполагаемая ионно-легированная область заштрихована.

ности и представлено на рис.6. Проявление ионно-легированной области, как и в случае облучения ионами углерода, в виде профиля распределения некоего оптического центра не наблюдалось. Обращает на себя внимание весьма неоднородное по глубине распределение различных центров. Максимальную глубину пробега ионов меди, вероятно, следует оценить по спаду интенсивности центра с БФЛ 575 нм, являющимся типичным азотсодержащим радиационным дефектом. Следуя этому, средний пробег ионов меди с энергией 64 МэВ в алмазе оцениваем в $7 \div 8$ мкм, что неплохо согласуется с расчетной величиной (6,2 мкм) / 17/. Судить о ширине ионно-легированного слоя по имеющимся экспериментальным данным не представляется возможным. Из распределения по глубине интенсивности центра с БФЛ 638 нм ясно следует, что появление его в спектрах КЛ азотсодержащего алмаза есть проявление именно свойств высокоэнергетичной ионной имплантации, и в частности, доминирующего электронного торможения ионов. Действительно, центр с БФЛ 638 нм не наблюдается в конце пробега ионов, где имело место значительное ядерное торможение и остановка ионов, т.е. в слое, который был подвергнут фактически ионной имплантации с обычными энергиями.

В отличие от других азотсодержащих центров, центр N3 (БФЛ 415 нм; структура соответствующего дефекта считается хорошо установленной и представляет собой ассоциацию трех ближайших замещающих атомов азота в плоскости (111) и вакансии /11/) не образуется в приповерхностном облученном слое и локализуется лишь в конце облученной области. Можно предположить, что это обусловлено повышенным разупорядочением кристалла, необходимым для образования такого достаточно сложного дефекта. Отметим, что центр N3 хорошо формируется в азотсодержащих кристаллах типа Ia при обычной ионной имплантации.

Обращает на себя внимание распределение по глубине интенсивности центра N3. Видно, что распределение имеет глубоко распространяющийся "хвост" за пределами облученного слоя. Наличие подобного распределения центра N3 характерно также и для азотсодержащих алмазов, облученных высокоэнергетичными ионами углерода.

Наиболее интересной особенностью пространственной структуры дефектного слоя азотсодержащего алмаза, облученного ионами меди и отожженного до температуры 1400°C, является наличие области, содержащей центры, обуславливающие В-полосу. Проявление В-полосы в спектрах КЛ азотсодержащего алмаза весьма необычно и объяснение этому факту требует дальнейших исследований. Можно лишь отметить, что влияние примеси азота на люминесценцию этой полосы значительно ослаблено в той области, на которую приходится максимум электронного торможения ионов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показывают, что увеличение энергии ионной имплантации приводит не только к более глубокому проникновению примесных атомов в материал мишени, но и является причиной формирования сложной пространственной дефектной структуры облученного слоя. Определяющую роль в этом играют, вероятно, электронные механизмы торможения быстрых ионов, присутствующие именно высокоэнергетичной ионной имплантации.

Авторы благодарны профессору Ю.Ц.Оганесяну за интерес и постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вариченко В.С., Зайцев А.М., Стельмах В.Ф. — В кн.: Тезисы докл. XV Всес. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Изд-во МГУ, 1985, с.153.

2. Fahrner R., Heidemann K., Schottle P. - phys.stat.sol.(a), 1982, v.70, No.2, p.463-472.
3. Вариченко В.С., Зайцев А.М., Стельмах В.Ф. - В сб.: Матер. VII Всес. конф. "Взаимодействие атомных частиц с твердым телом". Минск, Изд-во БГУ, 1984, ч. III, с.5-6.
4. Федосеев Д.В. и др. Алмаз. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981.
5. Ключев Ю.А., Плотникова С.П., Смирнов В.И. - В кн.: Алмазы и сверхтвердые материалы. М.: НИИМАШ, 1979, №5, с.1-3.
6. Вавилов В.С., Зайцев А.М., Гиппиус А.А. - В сб.: Краткие сообщения по физике, ФИАН, М., 1979, №12, с.18-23.
7. Соболев Е.В. Тверже алмаза. Новосибирск: Наука, 1984,
8. Yamamoto N., Spence J.C., Fathy D. - Phys. Mag., 1984, v.49B, No.6, p.609-629.
9. Field J.E. The Properties of Diamond. London - New York, Academic Press, 1979, p.674.
10. Гиппиус А.А., Зайцев А.М., Вавилов В.С. - ФТП, 1982, т.16, в.3, с.404-411.
11. Зайцев А.М., Гиппиус А.А., Вавилов В.С. - ФТП, 1982, т.16, в.3, с.397-403.
12. Davies G. Cathodoluminescence of Diamond: a Short Review. - Diamond Research, 1975, p.14-18.
13. Вариченко В.С., Зайцев А.М. Тез. докл. VII Республ. конф. молодых ученых по спектроскопии и квантовой электронике. Вильнюс: ИФ АН ЛитССР, 1985, с.66.
14. Зайцев А.М., Вавилов В.С., Гиппиус А.А. - Письма в ЖЭТФ, 1980, т.31, в.3, с.181-184.
15. Varichenko V.S., Zaitsev A.M., Stelmach V.F. - phys.stat. sol.(a), 1986, v.95, p.123-126.
16. Вавилов В.С. и др. - ФТП, 1982, т.16, в.11, с.1996-2000.
17. Hubert F. et al. - Suppl. aux Ann. de Physique, 1986, 5, p.1-214.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 января 1988 года.

Вариченко В.С. и др.

P14-88-44

Дефектообразование в алмазе
при высокоэнергетичной ионной имплантации

Методами катодо- и фотолуминесценции исследованы закономерности дефектообразования в монокристаллах алмаза, облученных высокоэнергетичными ионами углерода и меди. Показано, что высокоэнергетичная ионная имплантация приводит к формированию сложной пространственной дефектной структуры облученного слоя. Определяющую роль в дефектообразовании играют механизмы электронного торможения ионов.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Varichenko V.S. et al.

P14-88-44

Defect Production in Diamond with
High Energy Ion Implantation

Defect production mechanisms in diamond irradiated with high energy carbon (82 MeV) and copper (64 MeV) ions were studied by the cathodo- and photoluminescence techniques. The high energy implantation results in the formation of complicated spatial defect structure of the irradiated layer, electron stopping mechanisms being dominant in the defect production.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988