



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P14-97-338

А.Г.Захаров*, В.С.Вариченко*, А.Ю.Дидык

**СВЧ-ФОТОПРОВОДИМОСТЬ
ИОННО-ОБЛУЧЕННОГО АЛМАЗА**

*Белорусский государственный университет, Минск

1997

В работе исследовано влияние облучения алмаза типа IIa ионами В⁺ (13,6 МэВ — $1,25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 20 + 300 кэВ — $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) на спектральные характеристики СВЧ-фотопроводимости в диапазоне 200 + 250 нм. Уменьшение интенсивности СВЧ-фотопроводимости и сдвиг максимума в ее спектральном распределении при регистрации с облученной стороны алмазной пластины объясняются уменьшением времени жизни неравновесных носителей заряда вследствие облучения. Возрастание же сигнала СВЧ-фотопроводимости с необлученной стороны обуславливается увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда вследствие пассивации структурных дефектов радиационными дефектами междоузельного типа. Высокотемпературный отжиг приводит к увеличению интенсивности фотоотклика, что определяется улучшением структуры кристаллической решетки алмаза.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им.Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1997.

Перевод авторов

Zacharov A.G., Varichenko V.S., Didyk A.Yu.
Microwave Photoconductivity of Ion Irradiated Diamond

P14-97-338

In the paper an influence of irradiation of IIa diamond with В⁺ ions (13.6 MeV — $1.25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 20 + 300 keV — $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) on spectral parameters of microwave photoconductivity within range of 200 + 250 nm has been investigated. A decrease of intensity of microwave photoconductivity and a shift of maximum of its spectral distribution measured on irradiated side of diamond plate is explained by a decrease of lifetime of nonequilibrium carriers due to irradiation. An increase of microwave photoconductivity signal from nonirradiated side can be explained by increase of lifetime of nonequilibrium carriers due to a passivation of structural defects by interstitial defects. High temperature annealing leads to increase of intensity of photoresponse that is determined by improvement of diamond crystal lattice structure.

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

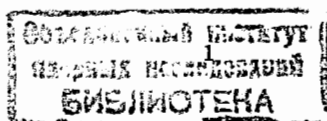
ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие ускоренных заряженных частиц с веществом приводит к изменению его физических свойств. Это обстоятельство находит практическое применение при ионной имплантации в полупроводниковых материалы при производстве полупроводниковых приборов. Известно, что алмаз, являясь перспективным материалом твердотельной электроники, имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с кремнием, германием, арсенидом галлия и позволяет создавать на его основе полупроводниковые приборы нового поколения, работоспособные при высоких температурах в условиях повышенной радиации. В связи с этим исследование свойств дефектно-примесной структуры ионно-имплантированного алмаза представляет собой важную научную и практическую задачу.

Цель настоящей работы заключалась в изучении особенностей изменений спектрального распределения фотопроводимости, измеренной бесконтактным методом, в ионно-облученных образцах и в ходе последующего высокотемпературного отжига.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались образцы природного алмаза типа IIa, представлявшие собой пластины, вырезанные по плоскости {111} и облученные ионами В с энергией 13,6 МэВ и дозой $1,25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, ионами В с распределенной энергией 20-300 кэВ и суммарной дозой $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Высокотемпературный отжиг образцов проводился в графитовом контейнере в вакууме 10^{-1} Па. Запись спектров фотопроводимости выполнялась на установке с использованием СВЧ-резонатора с перестраиваемой собственной частотой и регулируемым отверстием связи, частота СВЧ-поля составляла 10 ГГц. Неравновесные носители заряда возбуждались модулированным с частотой 300 Гц светом от ксеноновой лампы, прошедшим через монохроматор МДР-12 в спектральном диапазоне 200 - 250 нм. Регистрация фотоотклика осуществлялась в режиме синхронного детектирования. Измерения СВЧ-фотопроводимости проводились при температуре 300 К.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ионное облучение образцов алмаза привело к изменению спектрального распределения СВЧ-фотопроводимости при измерениях как с облученной стороны алмазной пластины, так и с необлученной.

Сравнение спектров СВЧ-фотопроводимости для образцов, подвергнутых полиэнергетичной имплантации ионами B^+ с энергией 20-300 кэВ, записанных с облученных сторон алмазных пластин до и после облучения, показало, что интенсивность сигнала в области 200 - 250 нм упала более чем на порядок. Максимум собственной СВЧ-фотопроводимости сдвинулся с 215-219 нм в длинноволновую область 225-235 нм (рис. 1).

Измерение спектров СВЧ-фотопроводимости с необлученной стороны показало, что в образцах, подвергнутых полиэнергетичной имплантации, интенсивность собственной фотопроводимости возросла: для одного из образцов примерно в два раза, для другого более чем в 1.4 раза (рис. 2). При этом характер кривой спектрального распределения фотопроводимости не изменился. Такое возрастание сигнала СВЧ-фотопроводимости в собственной области, связанное с увеличением времени жизни неравновесных носителей заряда, в образцах, облученных ионами с распределенной энергией, можно объяснить пассивацией центров рекомбинации в объеме кристалла.

Как известно [1,2], коэффициенты диффузии всех исследованных химических элементов в алмазе чрезвычайно низки, поэтому представляется маловероятным участие в этом процессе атомов бора. Вакансии также [3] являются подвижными в алмазе лишь при условии, что имплантация проводилась при температурах от 500 до 1000 °С. Таким образом, единственным подвижным дефектом при таких температурах может быть собственный междоузельный атом [3]. Естественно предположить, что образующиеся в процессе имплантации собственные междоузельные атомы диффундируют в объем кристалла и пассивируют существующие дефекты. При этом происходит увеличение времени жизни неравновесных носителей заряда.

Измерение спектров СВЧ-фотопроводимости алмазов, облученных ионами B^+ с энергией 13.6 МэВ и распределенной энергией 20-300 кэВ, в ходе изохронного отжига до температуры 1600 °С с облученной стороны показало, что с отжигом интенсивность фотопроводимости в спектральном

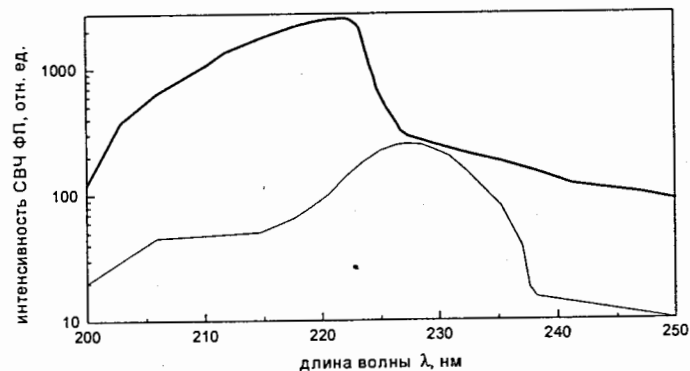


Рис.1. Спектры СВЧ-фотопроводимости природного алмаза, облученного ионами B^+ с распределенной энергией 20-300 кэВ и суммарной дозой $3 \cdot 10^{14}$ см⁻², до облучения (верхняя кривая) и после облучения (нижняя кривая) при регистрации с облученной стороны:

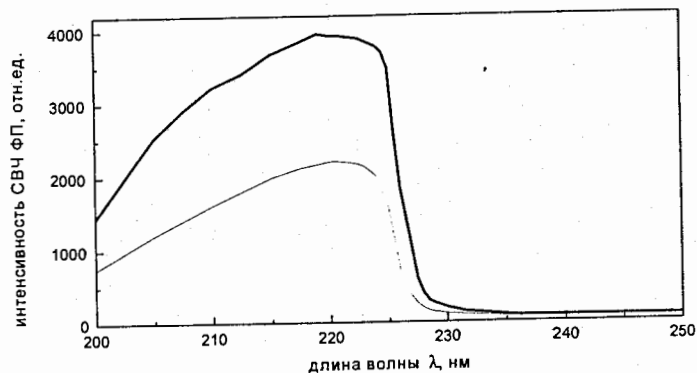


Рис.2. Спектры СВЧ-фотопроводимости природного алмаза, облученного ионами B^+ с распределенной энергией 20-300 кэВ и суммарной дозой $3 \cdot 10^{14}$ см⁻², до облучения (нижняя кривая) и после облучения (верхняя кривая) при регистрации с необлученной стороны.

диапазоне 200-250 нм плавно возрастала, а ее максимум на различных образцах либо смещался в длинноволновую область, либо оставался примерно на одном месте.

Возрастание интенсивности собственной СВЧ-фотопроводимости при одновременном смещении максимума фотопроводимости в длинноволновую область объясняется двумя параллельными процессами. Первый из них заключается в том, что в ходе отжига происходит восстановление модифицированной ионным облучением кристаллической решетки алмаза с одновременным отжигом радиационных дефектов. Как следствие, время жизни носителей заряда, а значит и интенсивность фотоотклика, при этом возрастает. Вторым заключается в том, что наряду с некоторым "улучшением" структурного качества приповерхностного слоя в ходе отжига идет одновременная деградация поверхности, обусловленная графитизацией облученной поверхности алмаза. Этот процесс приводит к тому, что даже при температурах отжига 1600 °С начало фотопереходов зона-зона при 225 нм фиксировать не удается.

Измерение спектров СВЧ-фотопроводимости с *необлученной* стороны кристаллов, облученных ионами В⁺ с энергией 13.6 МэВ и распределенной энергией 20-300 кэВ, показало, что с ростом температуры отжига характерно возрастание интенсивности фотопроводимости вблизи области собственного поглощения (200-250 нм), т.е. преобладают тенденции, увеличивающие время жизни носителей заряда в приповерхностном слое образца. До температур отжига 800 - 900 °С в облученных образцах интенсивность собственной фотопроводимости остается не ниже, чем она была сразу после облучения. Далее происходит резкое уменьшение интенсивности фотопроводимости в этой области. Одновременно с этим при температуре отжига 950 - 1000 °С происходит качественное изменение спектрального распределения СВЧ-фотопроводимости в спектральном диапазоне 200-250 нм: максимум фотопроводимости смещается в длинноволновую область (рис. 3). Такое поведение СВЧ-фотопроводимости в данной области можно связать с процессами реконструкции (все исследуемые в этой партии образцы были вырезаны по плоскости 111) поверхности. Изменяющиеся при реконструкции характеристики поверхности могут оказывать заметное влияние на спектры СВЧ-фотопроводимости алмазов вблизи области собственного поглощения. Так как нереконструированная алмазная поверхность {111} обладает

отрицательным электронным сродством, то для фотоносителей, генерированных на некоторой глубине в объеме кристалла, не существует потенциального барьера, препятствующего внешней эмиссии, начинающейся согласно результатам работ [4,5,6] при энергии кванта возбуждающего света 5.47 эВ. Представляется вполне вероятным, что действие возбуждающего света с энергией кванта >5.47 эВ приводит к увеличению числа свободных носителей заряда не только в приповерхностном слое образца, но и над ней. Процесс реконструкции приводит к тому, что электронное сродство алмазной поверхности становится положительным, и появляются дополнительные электронные состояния [7,8,9]. Это, в свою очередь, должно приводить к уменьшению числа свободных носителей заряда и уменьшению времени жизни носителей заряда в приповерхностном слое.

Кроме реконструкций поверхности, уменьшение интенсивности собственной СВЧ-фотопроводимости с отжигом можно было бы связать еще с процессами графитизации поверхности и отжигом дефектов. Рассмотрим каждый из этих вариантов.

Резкий характер уменьшения интенсивности собственной СВЧ-фотопроводимости при температурах свыше 900°С не позволяет объяснить данное явление графитизацией поверхности. В этом случае уменьшение фотопроводимости с отжигом носило бы более плавный характер. Кроме того, наши исследования и результаты других работ, в частности [10], показывают, что до температур 900°С в случае отжига в вакууме (при проведении отжига использовался вакуум не хуже чем 10⁻⁴ Па) графитизации поверхности практически не происходит. Согласно результатам работы [10] к резкому ухудшению поверхности приводит лишь неоднократная ее графитизация.

Резкое уменьшение интенсивности фотопроводимости также не может быть объяснено только отжигом дефектов, так как данное явление имело бы различный количественный характер для различных образцов: в частности дефекты, в образцах, подвергнутых высокоэнергетичной имплантации оказываются более термостойкими. Кроме того, шлифовка и полировка алмаза алмазной пастой восстанавливает измененные при отжиге 900 °С характеристики. А, как известно [7,8,9], полировка алмазной поверхности алмазной пастой приводит к тому, что в результате такой обработки алмаз имеет нереконструированную поверхность. Поверхность

{111} обладает отрицательным электронным сродством, исчезают дополнительные поверхностные состояния, фиксируются признаки водорода на поверхности [7,8].

Таким образом, видимо, изменения в спектрах СВЧ-фотопроводимости с отжигом при температурах 900 °С и выше следует связывать как с процессом реконструкции поверхности алмаза, так и с отжигом и коагуляцией собственных и радиационных дефектов алмаза.

При температурах отжига, превышающих 900 °С, происходит еще некоторый сдвиг максимума собственной СВЧ-фотопроводимости в длинноволновую область, при этом интенсивность фотопроводимости практически не меняется. Сдвиг максимума в длинноволновую область можно связать с деградацией поверхности, вызванной ее графитизацией.

Как уже отмечалось выше, полировка алмазов алмазной пастой практически восстанавливает исходный спектр СВЧ-фотопроводимости в диапазоне 200-250 нм. Однако, зачастую, спектры СВЧ-фотопроводимости, записанные после отжига, имеют более низкую интенсивность в области 200-225 нм, чем она была до облучения, интенсивность же фотоотклика в диапазоне 225 - 240 нм, напротив, возрастает. Такое относительное изменение интенсивности СВЧ-фотопроводимости регистрировалось и на некоторых алмазных подложках, в которых методом ионной имплантации создавались полупроводниковые приборы и затем проводился отжиг до температур 1600 °С. Спектры СВЧ-фотопроводимости, записанные до имплантации и после шлифовки и полировки алмаза, приводившей к уменьшению толщины на несколько десятков микрон, также имели относительно низкую интенсивность СВЧ-фотоотклика в области 200-225 нм и более высокую в области 225-240 нм. Такое изменение спектрального распределения СВЧ-фотопроводимости можно связать с отжигом дефектов в объеме кристалла, приводящее к увеличению времени жизни носителей заряда.

ВЫВОДЫ

Облучение алмаза приводит к тому, что интенсивность СВЧ-фотоотклика при измерениях с облученной стороны в спектральном диапазоне 200-250 нм уменьшается более чем на порядок, при этом максимум сигнала собственной фотопроводимости смещается в длинноволновую область. В то время как при регистрации с необлученной стороны интенсивность СВЧ-фотопроводимости после облучения может

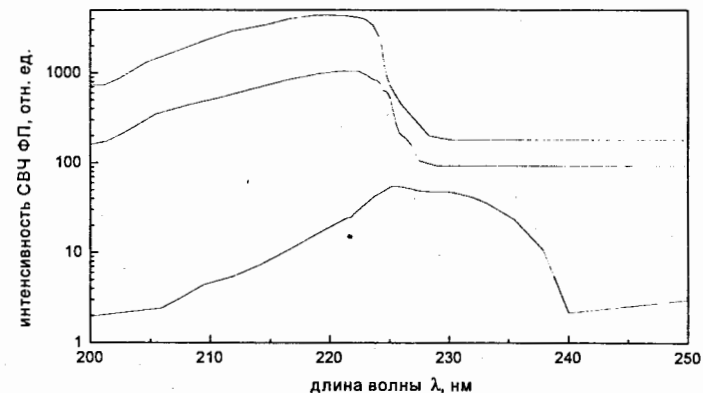


Рис.3. Спектры СВЧ-фотопроводимости алмаза, облученного ионами В⁺ с энергией 13.6 МэВ и дозой $1.25 \cdot 10^{15}$ см⁻², при различных температурах отжига. Средняя кривая — после облучения, верхняя кривая T_{отж} = 900 °С, нижняя кривая T_{отж} = 1200 °С.

увеличиваться, при этом форма кривой спектрального распределения не изменяется.

Проведение изохронного отжига до температур 900 °С показало, что с ростом температуры интенсивность собственной СВЧ-фотопроводимости возрастает с обеих сторон алмазной пластины, что обусловлено отжигом радиационных и структурных дефектов. При этом изменения в спектрах СВЧ-фотопроводимости в течение отжига происходят наиболее сильно в образце, облученном ионами высоких энергий. Поскольку ширина слоя торможения ионов для высокоэнергетичного облучения и его ширина при полиэнергетичной имплантации оказываются сравнимыми, а слой внутренних напряжений простирается при высокоэнергетичной имплантации на гораздо большую глубину, то можно предположить, что при измерениях СВЧ-фотопроводимости происходит исследование слоя, который располагается глубже слоя торможения ионов.

При температуре отжига 950-1000 °С при регистрации с необлученной стороны происходит резкое снижение интенсивности фотоотклика, при этом максимум сигнала собственной фотопроводимости смещается в длинноволновую область. Это явление обуславливается, наиболее вероятно, процессами реконструкции поверхности алмаза {111} и отжигом радиационных и структурных дефектов.

Данная работа частично была профинансирована в рамках проекта INTAS-94-1982.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Е.А. Конорова. Электронные и оптические процессы в алмазе.- М, Наука, 1985, 120 с.
2. Е.А. Конорова, В.Ф. Сергиенко, С.Д. Ткаченко, А.А. Шульгин и др. Высокотемпературный отжиг алмаза с имплантированными атомами лития. - Сверхтвердые материалы, N 6, 1984, с.3-6.
3. T.E. Derry, J.F. Prins, C.C.P. Madiba and others. Nuclear reaction profiling of implanted interstitial redistribution in diamond.- Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Res. 1988, v. B35, p. 431-434.
4. F.J. Himpsel, J.A. Knapp, Van Vechten, D.E Eastman. Quantum photoyield of diamond (111)-A stable negative-affinity emitter.- Phys. Rev. B, v.20, N^o 2, 1979, p. 624-627.
5. В.Б. Квасков Оптоэлектронные свойства природного алмаза и перспективы применения. В кн. "Алмаз в электронной технике". М. Энергоатомиздат. с.92-109.
6. О.С. Моряков, В.Б. Квасков, В.В. Горбачёв, Р.Б. Зезин, Т.В. Храброва Природные алмазы в полупроводниковой электронике. Обзоры по электронной технике. Серия 2. Полупроводниковые приборы. Выпуск 4(1342), 1988. 37 с.
7. В.В. Pate. The Diamond Surface: Atomic and Electronic Structure. Surface Science. 165. 1986, p. 83-142.
8. P.G. Lurie and Wilson J.M. The Diamond Surface. Surface Science. 65(1977), 453-510.
9. Pate V.B., Waclawski B.J., Stefan P.M. et. al. The diamond (111) surface: a dilemma resolved.-Phys., 117B & 118B. 1983, p.783-785.
10. М.А. Гукасян, Е. А. Конорова. Метод снятия с поверхности алмаза тонких слоев контролируемой толщины. В сб. Научно-технический реферативный сборник НИИМАШ ВНИИАЛМАЗ, вып. N^o 1, 1973.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 ноября 1997 года.