

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОБРАЗОВАНИЯ В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА МЕТОДОМ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В. С. Вавилов, А. М. Зайцев, А. А. Гипшиус

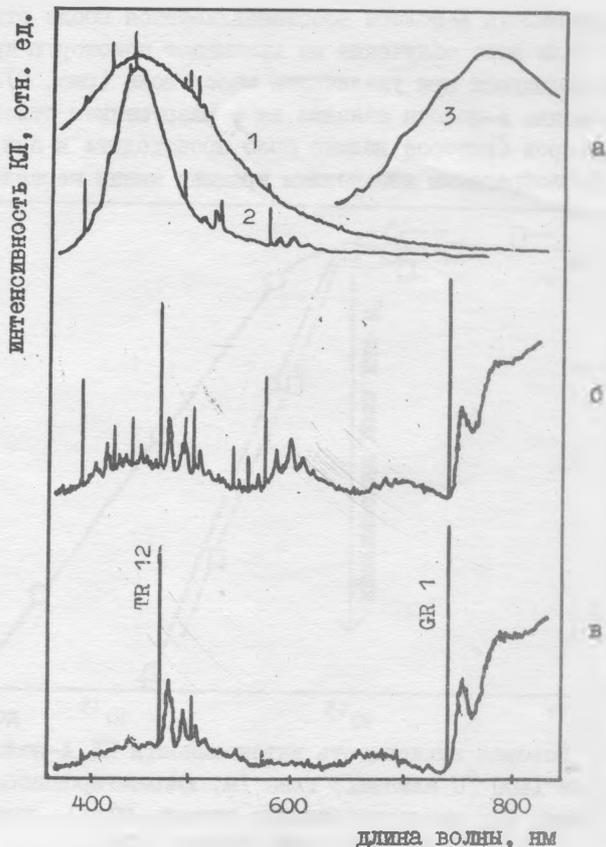
УДК 535.376:546.26-162:548.2

Отмечается специфика дефектообразования в алмазе при ионной имплантации. Поведение дефектов во многом определяется их дефектным окружением. Наблюдается сильное влияние введенного имплантацией азота на дефектообразование.

Легирование алмаза методом ионной имплантации для направленного изменения его свойств имеет особое значение, поскольку другие методы легирования алмаза разработаны пока слабо. Исследование возникающих при этом дефектов представляет не только научный, но и практический интерес в связи с необходимостью выбора режимов имплантации и отжига, при которых свойства кристаллов определяются введенными примесями, а не сопутствующими дефектами структуры.

Особенности метода катодолюминесценции (КЛ) применительно к исследованию ионно-имплантированных слоев и параметры нашей установки описаны в /1/. Нами были исследованы кристаллы природного алмаза с концентрацией азота $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (тип Ia) и менее 10^{17} см^{-3} (тип Ia). Имплантация ионов H^+ , Li^+ , B^+ , C^+ , N^+ , O^+ , Ne^+ , Ar^+ с различными энергиями и дозами проводилась при комнатной температуре, а отжиг — при температурах 600 — 1400 °C.

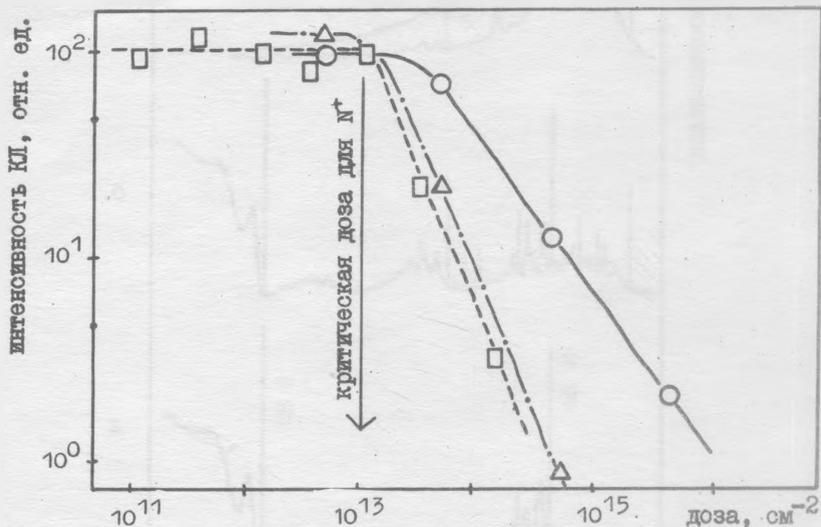
Спектр КЛ исходных образцов состоял из широкой полосы (A-полосы) и нескольких узких линий (рис. 1). В результате имплантации интенсивность A-полосы резко убывает, а ее форма и положение (несколько отличающиеся в алмазах разных типов) остаются неизменными при всех дозах и температурах отжига. Это под-



Р и с. 1. а) Спектры исходных кристаллов типа Ia (1), типа Pa (2); спектр В-полосы (3), б) спектр алмаза после облучения ионами H^+ с дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и энергией 100 кэВ, в) спектр алмаза после облучения ионами C^+ с дозой 10^{13} см^{-2} и энергией 350 кэВ

тверждает то, что А-полоса связана с дислокациями /2/, а не с донорно-акцепторными парами /3/, так как в последнем случае форма полосы, зависящая от концентрации доноров и акцепторов, должна меняться при имплантации и отжиге (в особенности если учесть, что донором в паре считается азот, активно участвующий в комплексобразовании).

Интенсивность А-полосы восстанавливается после отжига при 1400 °С, если доза облучения не превышает некоторую критическую, уменьшающуюся при увеличении массы иона (рис. 2). Неполное восстановление А-полосы связано не с разрушением ответственных за нее центров (которое должно было происходить и при малых дозах), а с необратимым изменением времени жизни неравновесных

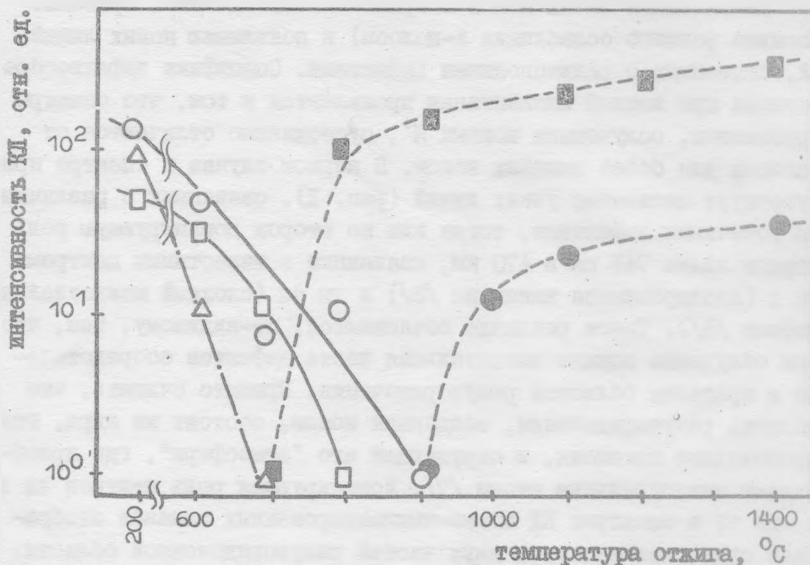


Р и с. 2. Дозовая зависимость интенсивности КЛ А-полосы в отожженных при 1400 °С алмазах: типа Ia, имплантированных ионами N⁺(□), типа Ia, имплантированных ионами N⁺(Δ), типа Ia, имплантированных ионами B⁺(○)

носителей τ , обусловленным остаточными неотжигающимися нарушениями решетки. Наличие последних подтверждается данными ЭПР [4]. Отметим, что, поскольку А-полоса связана с собственными дефектами не радиационного происхождения, число которых не меняется при имплантации, то изменение ее интенсивности при фиксированном уровне возбуждения позволяет судить об изменениях τ . Если нас интересует изменение концентрации определенных центров при имплантации или отжиге, то мы можем судить об этом, беря отношение интенсивностей данной полосы к А-полосе и исключая, таким образом, эффект изменения τ .

Имплантация любых ионов в кристаллы обоих типов приводит (помимо резкого ослабления А-полосы) к появлению новых линий КИ, связанных с радиационными дефектами. Специфика дефектообразования при ионной имплантации проявляется в том, что спектры кристаллов, облученных ионами H^+ , существенно отличаются от таковых для более тяжелых ионов. В первом случае в спектре присутствует множество узких линий (рис. 1), связанных с различными точечными дефектами, тогда как во втором доминирующую роль играют линии 74I нм и 470 нм, связанные с известными центрами GR I (изолированная вакансия /5/) и TR 12 (сложный междоузельный дефект /6/). Такое различие объясняется, по-видимому, тем, что при облучении ионами значительная часть дефектов сосредоточена в пределах областей разупорядочения. Принято считать, что область разупорядочения, созданная ионом, состоит из ядра, где преобладают вакансии, и окружающей его "атмосферы", где преобладают междоузельные атомы /7/. Доминирующая роль центров GR I и TR 12 в спектрах КИ ионно-имплантированных алмазов отражает существование этих двух частей разупорядоченной области. Концентрация дефектов внутри области разупорядочения возрастает с увеличением массы иона, при этом усиливается взаимодействие между дефектами и увеличивается относительная роль собственных дефектов (так как процесс образования комплексов с примесями насыщается). Отсутствие в спектре рис. 1в линий, показанных на рис. 1б, может быть обусловлено как взаимодействием соответствующих центров, приводящим если не к их разрушению, то к ушению и ослаблению интенсивности линий, так и тем, что часть этих линий связана с дефектно-примесными комплексами. С другой стороны, то обстоятельство, что спектры GR I и TR 12 в ионно-имплантированном и электронно-облученном алмазах практически не отличаются, показывает, что эти центры, будучи сильно локализованы, сохраняют свою индивидуальность и в сильно разупорядоченной решетке.

"Дефектное окружение", то есть характер разупорядочения решетки вблизи данного центра, зависит от типа алмаза и вида ионов и существенно влияет на отжиг центров. Например, в случае ионов O^+ центр TR 12 отжигался уже при 600 - 700 °С, а в случае B^+ не отжигался и при 800 °С. Аналогичный результат был получен и для GR I (рис. 3).



Р и с. 3. Зависимость интенсивности КИ от температуры отжига центра GR 1: ионы B^+ , 10^{13} см^{-2} (○), ионы B^+ , 10^{14} см^{-2} (□), ионы O^+ , $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (△) и В-полосы: ионы B^+ , 10^{13} см^{-2} (●), ионы B^+ , 10^{14} см^{-2} (■). Энергия имплантации 350 кэВ.

Интересно отметить, что центр TR 12 возникает в алмазах обоих типов при имплантации любых ионов, тогда как при электронном облучении он наблюдается только в безазотных кристаллах. Это подтверждает то, что данный центр представляет собой собственный дефект; роль атомов азота как ловушек для собственных дефектов в данном случае уменьшается благодаря большой концентрации последних. Специфическая роль атомов азота как ловушек или центров преципитации собственных дефектов проявляется также в эксперименте по имплантации ионов N^+ в безазотные кристаллы. Если использовать ионы с энергией ~ 350 кэВ, то обогащенный азотом слой создается на глубине от 2500 до 3500 Å, а дефекты возникают как в этом слое, так и вблизи поверхности. Оказалось, что концентрация центров TR 12 и GR I в этом обогащенном азотом слое значительно меньше, чем вблизи поверхности. Помимо характерных узких линий в спектрах КИ ионно-имплантированных

алмазов на различных стадиях отжига наблюдается несколько широких полос. Полоса с максимумом при 770 нм и шириной 0,32 эВ (назовем ее В-полосой) возникает при отжиге безазотных алмазов, имплантированных любыми ионами, кроме азота (рис. 1, 3). Она сохраняется вплоть до температуры отжига 1400 °С. Все эти полосы связаны, по-видимому, с сильно взаимодействующими друг с другом дефектами. Не исключено, что В-полоса связана с неким вакансионным образованием.

Авторы выражают благодарность А. В. Спицкуну и В. А. Древинову за проведение ионной имплантации образцов.

Поступила в редакцию
5 июля 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. М. Зайцев, Краткие сообщения по физике ФИАН № 12, 12, 1979 г.
2. Е. В. Соболев, Ю. И. Дубов, II Всесоюзное совещание по широкозонным полупроводникам, Ленинград, 1979 г., стр. 18.
3. P. J. Dean, Phys. Rev., A139, A588 (1965).
4. P. R. Brosious, J. W. Corbett, J. C. Bourgoin, Phys. Stat. Sol. (a), 21, 677 (1974).
5. C. D. Clark, E. W. J. Mitchell, Inst. Phys. Conf. Ser. No 31, Chapter 1, p. 45 (1977).
6. J. Walker, J. Phys. C, 10, 3031 (1977)
7. "Физические процессы в облученных полупроводниках", под. ред. Л. С. Смирнова, изд. "Наука", Новосибирск, 1977 г.