

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АТОМОВ НИКЕЛЯ С ДЕФЕКТАМИ И ПРИМЕСЯМИ В ПРИРОДНОМ АЛМАЗЕ (ПО ДАННЫМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ)

Казарян С. А., Гиппиус А. А., Вавилов В. С.

В природных алмазах обнаружено взаимодействие имплантированных атомов Ni с доминирующей фоновой примесью — азотом и радиационными дефектами, возникающими при ионной имплантации. Взаимодействие проявляется в неоднородном уширении линий люминесценции никельсодержащих центров и появлении новых линий, связанных с образованием никель-азотных комплексов. Неоднородное уширение, индуцированное дефектами, использовано для изучения разупорядочения решетки, создаваемого ионной бомбардировкой.

Введение. Переходные элементы группы железа представляют собой распространенную и важную группу примесей в алмазе. Они используются в качестве катализаторов при синтезе алмаза. Их содержание в природных алмазах довольно велико; неясно, однако, какая часть этих элементов сосредоточена в пределах включений металлической фазы, а какая распределена дисперсно. Обнаружение в синтетических алмазах, полученных в никельсодержащих системах, специфического сигнала ЭПР [1, 2] указало на то, что никель, а также, по-видимому, кобальт могут существовать в алмазе в форме дисперсных парамагнитных примесей.

Первые сведения о роли никеля в образовании оптических центров были получены при исследовании синтетических алмазов, в спектрах катодолюминесценции которых наблюдались характерные линии в том случае, если в качестве катализатора использовался никель [3]. Однозначное доказательство связи этих линий с изолированными атомами никеля было дано в экспериментах, где никель вводился в сравнительно чистые кристаллы природного алмаза методом ионной имплантации [4, 5]. Исследования синтетических алмазов, выращенных с использованием различных катализаторов, подтвердили участие никеля в образовании оптических центров, дающих катодолюминесценцию и поглощение, связанное с внутрицентровыми переходами, при 884 нм (1.4 эВ) и 484 нм (2.56 эВ) [6, 7].

Обнаружение оптических центров, включающих изолированные атомы никеля, дает возможность контролировать содержание в алмазе этой примеси. С другой стороны, чувствительность узколинейчатых спектров, связанных с внутрицентровыми переходами, к различным воздействиям, в частности к возмущениям, создаваемым другими примесями или дефектами, позволяет использовать переходные элементы для изучения взаимодействия примесей и дефектов и степени совершенства кристаллической структуры. Данная работа посвящена исследованию оптических центров, связанных с никелем в ионно-легированных слоях алмаза, именно под этим углом зрения.

Эксперимент. Имплантация ионов никеля проводилась на ускорителе High Voltage Engineering Бигора при комнатной температуре с набором энергий (до 350 кэВ) и доз, рассчитанных на получение равномерно легированного слоя толщиной 133 нм с концентрациями примесей $1.5 \cdot 10^{18}$, $6 \cdot 10^{18}$, 10^{19} , $2 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

Были использованы образцы природного алмаза: «безазотные» типа *IIa* (концентрация азота $N \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и азотсодержащие типа *Ia* ($N \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$). После имплантации образцы отжигались в вакууме при различных температурах вплоть до 1600 °С. Люминесценция, возбуждаемая электронным пучком с энергией до 10 кэВ и током до 20 мкА при температуре образца 80 К, анализировалась в интервале 300–1200 нм с помощью монохроматора ДФС-12.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие никельсодержащих центров люминесценции с азотом. Участие никеля в образовании центра 884 нм (1.4 эВ) (рис. 1) не вызывает сомнений. Неясно, однако, входят ли в его состав примеси и (или) дефекты. В работе [7] на основании ранних данных [8] предполагалось, что этот центр включает помимо никеля один атом азота.

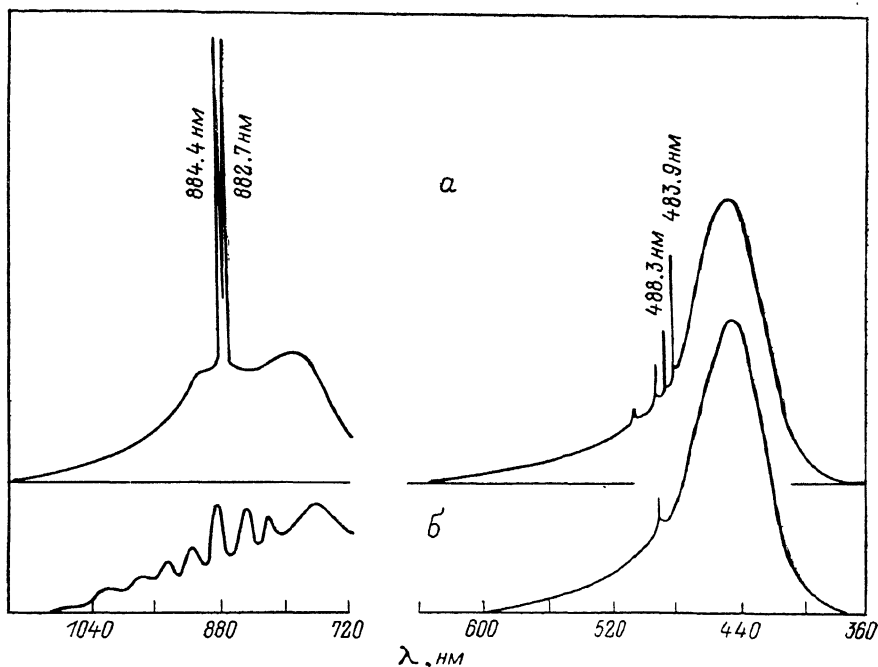


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции в видимой и ближней инфракрасной областях кристаллов природного алмаза, имплантированных Ni и отожженных при 1600 °С (а), и исходных (б) ($T=80 \text{ K}$).

Согласно нашим данным, интенсивность люминесценции 884 нм, возникающей при имплантации никеля, больше в сравнительно чистых кристаллах типа *IIa*, чем в азотсодержащих типа *Ia*. Это позволяет утверждать, что А-форма, т. е. пара атомов азота (доминирующий тип азотсодержащих центров в кристаллах типа *Ia*), не участвует в образовании центра 884 нм.

Спектр люминесценции центра 884 нм представляет собой дублет 882.7 нм (1.4043 эВ) и 884.4 нм (1.4016 эВ), обусловленный расщеплением основного состояния [7]. Длинноволновая компонента дублета, связанная с переходом на верхний уровень основного состояния, оказывается более чувствительной к любым воздействиям, чем коротковолновая. Как видно на рис. 2, повышение температуры, степени разупорядочения решетки, создаваемого ионной имплантацией, и увеличение содержания азота вызывают уширение обеих компонент дублета; при этом эффект значительно сильнее для длинноволновой компоненты. Во всех трех случаях происходят лишь изменение ширины компонент дублета и уменьшение относительной интенсивности длинноволновой компоненты, обусловленное ее более быстрым уширением, но не изменение положения линий и появление новых компонент. Таким образом, влияние азота состоит не в об-

разовании никель-азотных комплексов, а в неоднородном уширении линий люминесценции, связанном, возможно, с искажениями решетки, вносимыми А-формой азота.

Увеличение содержания азота в имплантированных никелем кристаллах приводит не только к уширению линии 483.9 нм (2.56 эВ) (рис. 1, 3) (представляющей собой при наших условиях эксперимента огибающую компонент, связанных с расщеплением возбужденного состояния центра [7]), но и к резкому усилению линии 488.3 нм, интенсивность которой в безазотных кристаллах мала. Таким образом, помимо взаимодействия хаотически расположенных в решетке атомов никеля и пар атомов азота, приводящего к уширению линии 483.9 нм, происходит образование никель-азотных комплексов.

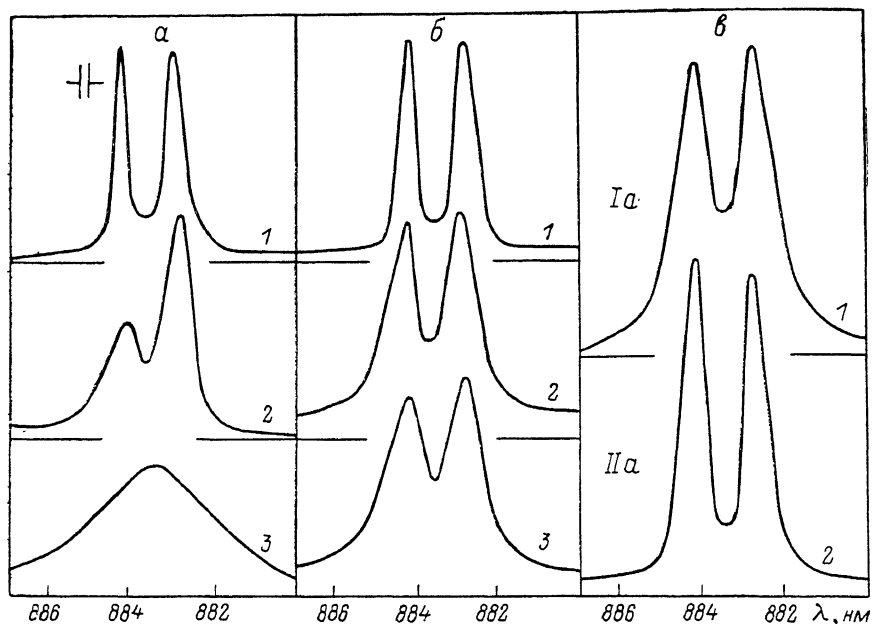


Рис. 2. Уширение компонент дублета 884 нм, вызванное повышением температуры измерения ($T_{изм}$) (а), увеличением разупорядочения решетки при уменьшении температуры отжига ($T_{отж}$) кристаллов (б) и увеличением содержания азота (в).

$T_{отж}$, °С для а, в: 1—3 — 1600; для б: 1 — 1600, 2 — 1300, 3 — 800. $T_{изм}$, К для а: 1 — 80, 2 — 110, 3 — 195; для б, в: 1—3 — 80.

Следует отметить, что в данном случае мы имеем дело с довольно специфической ролью атомов азота в таких комплексах. Как видно на рис. 4, в безазотных алмазах (тип IIа) зависимости интенсивности люминесценции I от температуры отжига $T_{отж}$ идентичны у линий 483.9 и 488.3 нм, что указывает на их принадлежность одному и тому же центру. С другой стороны, в азотсодержащих кристаллах (типа Iа) зависимость I ($T_{отж}$) для линии 488.3 нм вплоть до $T_{отж}=1400$ °С сильно отличается от таковой в безазотных кристаллах. Далее при $T > 1400$ °С происходит резкий спад интенсивности, после чего спектр люминесценции оказывается таким же, как в безазотных кристаллах. Уменьшение интенсивности линий 488.3 нм при $T > 1400$ °С естественно истолковать как диссоциацию никель-азотных комплексов, после чего в спектре доминирует люминесценция тех же центров, что и в безазотных алмазах. Таким образом, образование никель-азотных комплексов приводит не к появлению новых линий люминесценции, а к усилению одной из линий, связанных с никельсодержащими центрами. Это означает, по-видимому, что в данном случае воздействие атомов азота состоит не в изменении энергетического спектра таких центров, а в избирательном увеличении вероятности одного из переходов.

Взаимодействие с имплантационными дефектами. Интенсивность люминесценции никельсодержащих центров определяется их концентрацией и эффективным временем жизни носителей тока и потому

зависит от степени «оптической активации» имплантированных примесей и создаваемого имплантацией разупорядочения решетки. Непосредственно после имплантации ионно-легированные слои непрозрачны и очень слабо люминесцируют, что связано с сильным радиационным повреждением. Начиная с температуры отжига 750 °С, устраняющего значительную часть радиационных дефектов [9], в спектре доминируют линии люминесценции, связанные с Ni. Микроструктура никельсодержащих центров неизвестна, и потому неясно, связано ли образование этих центров с «активацией» внедренных атомов Ni, т. е., например, с переходом из междоузельного положения в замещающее, или с возникновением сложных центров, включающих собственные дефекты. Отметим, что весьма резкое возрастание интенсивности люминесценции никельсодержащих центров наблюдается при $T > 1300$ °С (рис. 4), т. е. при тех же температурах, когда в слоях алмаза, ионно-легированных азотом, происходит образование комплексов, включающих несколько атомов азота и (или) вакансий [10]. Спад интенсивности люминесценции при высоких температурах отжига вызван, по-видимому, разрушением сложных центров. Характерно, что для центра 488.3 нм, включающего никель и азот, этот спад, связанный с диссоциацией никель-азотного комплекса, происходит при меньшей температуре, чем у центра 483.9 нм, в состав которого азот не входит.

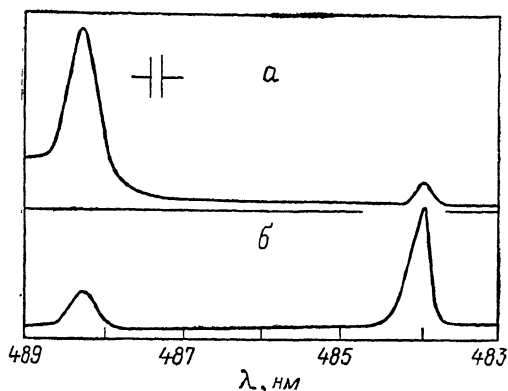


Рис. 3. Изменение интенсивности люминесценции никель-азотных комплексов в азотсодержащих кристаллах типа Ia (a) по сравнению с безазотными кристаллами типа IIa (б). $T_{отж} = 1300$ °С, $T_{наз} = 80$ К; $N > 10^{19}$ (a) и $N < 10^{19}$ см⁻³ (б).

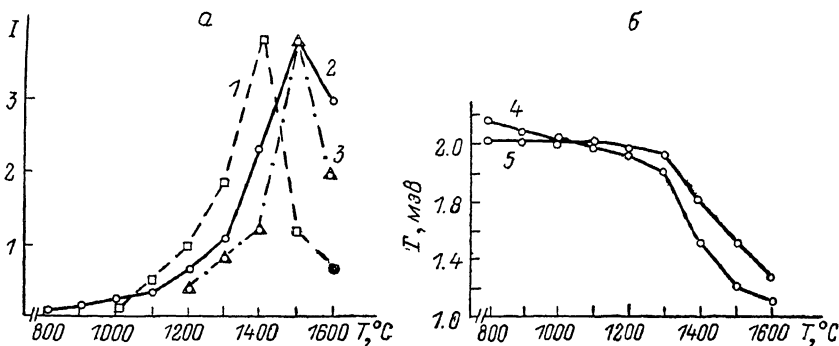


Рис. 4. Зависимости от температуры отжига интенсивности I (a) и ширины Γ (б) линий люминесценции, связанных с Ni.

Линии λ , нм: 1 — 488 (Ni+N), 2 — 884 (Ni), 3 — 488, 484 (Ni), 4 — 882.7, 5 — 884.4.

Поскольку неоднородное уширение линий люминесценции никельсодержащих центров обусловлено, в частности, их взаимодействием с радиационными дефектами, то ширина линий может служить мерой разупорядочения решетки, создаваемого ионной имплантацией. Как видно на рис. 4, линии дублета 884 нм значительно сужаются начиная с 1300 °С, свидетельствуя об уменьшении разупорядочения решетки. Существенно, что это наблюдается вплоть до максимальной температуры отжига, использованной в работе (1650 °С). Это подтверждает, в частности, то, что уменьшение интенсивности линий 488.3 и 483.9 нм начиная с температур отжига соответственно 1400 и 1500 °С связано не с порчей кристалла и появлением новых каналов безызлучательной рекомбинации, а с разрушением соответствующих центров.

Температура 1300 °С значительно выше, чем характерная для отжига междоузельных атомов (400—600 °С), изолированных вакансий (800—900 °С) и известных поливакансионных комплексов (1000—1200 °С) [11]. Это означает, что сохраняющееся вплоть до 1300 °С разупорядочение решетки алмаза, создаваемое ионной бомбардировкой, связано в основном не с простейшими дефектами и их сравнительно несложными комбинациями, а скорее с крупными

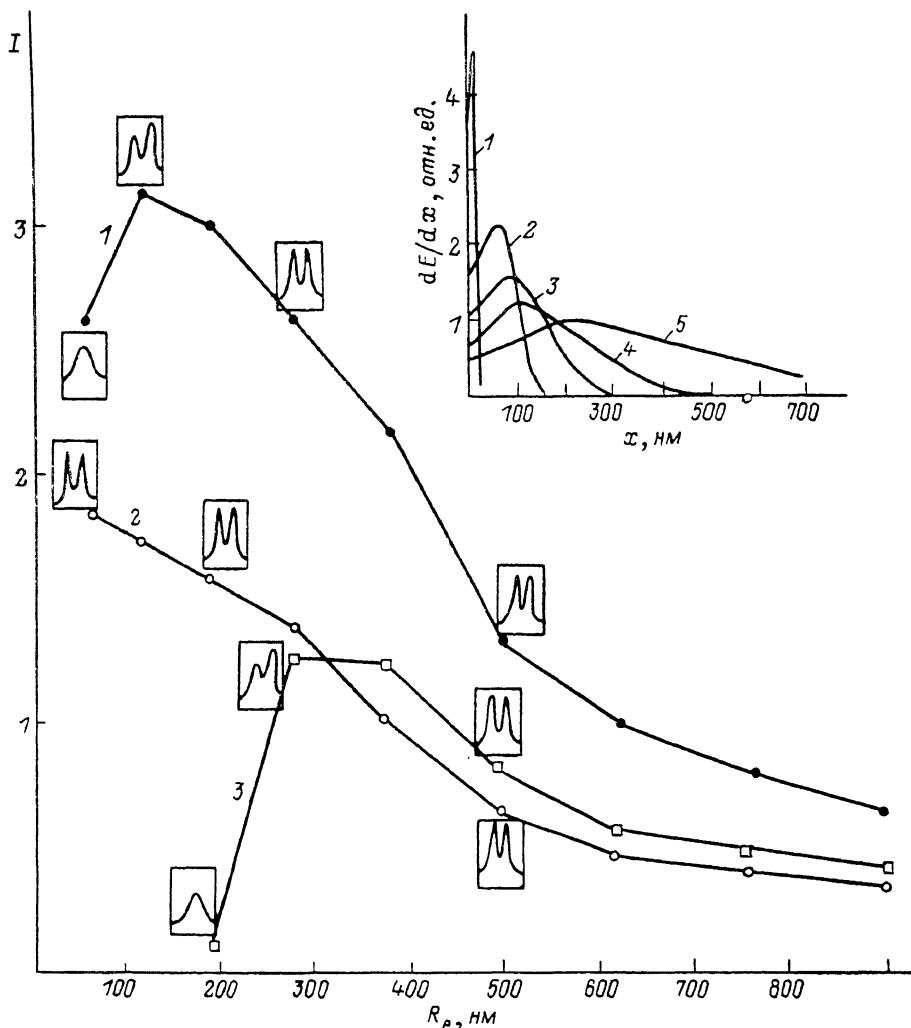


Рис. 5. Зависимость интенсивности и спектра (в рамках) люминесценции центра 884 нм от глубины проникновения возбуждающих электронов R_e при различных температурах отжига.

$T_{отж}$ кристаллов алмаза, ионно-легированных Ni с расчетной концентрацией 10^{19} см $^{-3}$. $T_{отж}$, °С: 1 — 1600, 2 — 1650, 3 — 1300. На вставке — зависимость плотности генерации электронно-дырочных пар от расстояния x в глубину кристалла для различных энергий электронов. E , кВ: 1 — 1, 2 — 3.5, 3 — 5.5, 4 — 7, 5 — 10.

областями разупорядочения, структура которых едва ли может быть описана в терминах точечных дефектов и устранение которых требует температур отжига на пределе стабильности алмаза при нормальном давлении.

Сведения о распределении радиационного повреждения, создаваемого ионной имплантацией, по глубине кристалла можно получить из данных об интенсивности I и ширины Γ линий никельсодержащих центров при различных энергиях E , т. е. средних пробегах R_e возбуждающих электронов. Ход кривых $I(R_e)$ связан с распределением по глубине центров люминесценции и центров безызлучательной рекомбинации (рис. 5). Наблюдаемый при данном R_e спектр определяется вкладами слоев с различным содержанием таких центров. При ма-

ных E , когда $R_z < d$ (толщина ионно-легированного объема),¹ возбуждается лишь тонкий слой вблизи поверхности, так что наблюдаемый спектр характеризуется свойствами именно этого слоя. С повышением E увеличивается толщина возбужденного слоя, который теперь включает весь легированный объем и даже глубокие, нелегированные слои; при этом доля возбуждения, приходящаяся на ионно-легированный объем, уменьшается; именно с этим связан спад кривых $I(R_z)$ при $E > 3$ кэВ.

Уже указывалось, что непосредственно после имплантации образцы практически не люминесцируют из-за радиационного повреждения. Как видно из рис. 5, последнее оказывается особенно сильным вблизи поверхности, где даже при $T_{отж} = 1300$ °С существует «мертвый», не люминесцирующий слой. Люминесценция наблюдается лишь при $E > 4$ кэВ, т. е. при $R_z = 194$ нм (чему соответствует величина $R_z^* \sim 137$ нм, практически совпадающая с толщиной ионно-легированного слоя $d \sim 133$ нм). Повышение $T_{отж}$ приводит к уменьшению толщины и исчезновению мертвого слоя. Исследование спектра дублета также позволяет проследить за изменением распределения разупорядочения по глубине в процессе отжига. Как показано на рис. 5 (см. вставку), вблизи границы мертвого слоя уширение компонент дублета столь велико, что наблюдается одна широкая линия. Уширение уменьшается в слоях, расположенных глубже. Следует отметить, что уширение линий в приповерхностных слоях исчезает лишь при максимальной использованной температуре отжига (1650 °С). Существенно, что мертвый слой вблизи поверхности появляется лишь при достаточно больших ($> 10^{19}$ см⁻³) концентрациях имплантированных примесей. Это означает, по видимому, что его возникновение связано с перекрытием областей разупорядочения, создаваемых отдельными ионами.

Заключение. Накопленные к настоящему времени сведения о точечных дефектах могут служить основой «люминесцентного» спектрального анализа твердых тел. К сожалению, до сих пор микроструктура многих обнаруженных в алмазе оптических центров остается неизвестной, что, конечно, ограничивает возможности такого подхода. Тем не менее благодаря чувствительности спектров внутрицентральной люминесценции к внешним воздействиям и надежно установленной корреляции определенных групп линий с некоторыми примесями последние могут быть использованы в качестве зондов для исследования состояния кристаллической матрицы, как это продемонстрировано в данной работе на примере никеля. Следует отметить, что изучение даже довольно тонких свойств центров люминесценции (например, уширения бесфоновных линий) позволяет определить существенные характеристики ионной имплантации как технологического процесса (природа остаточных дефектов, накопление радиационного повреждения и его распределение по глубине ионно-легированных слоев).

Л и т е р а т у р а

- [1] Loubser I. H. N., van Rynefeld W. P. // Nature. 1966. V. 211. P. 517—518.
- [2] Самойлович М. И., Безруков Г. Н., Бутузов В. П. // Письма ЖЭТФ. 1971. Т. 14. В. 10. С. 551—553.
- [3] Малоголовец В. Г., Вишневский А. С. // Тез. докл. II Всес. совещ. по широкозонным полупроводникам. М., 1979. С. 17.
- [4] Вавилов В. С., Гишпиус А. А., Дравин В. А., Зайцев А. М., Жакупбеков Б. С. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 11. С. 1996—2000.
- [5] Gippius A. A., Vavilov V. S., Zaitsev A. M., Zhakupbekov B. S. // Proc. 12 Int. Conf. Def. Semicond. Amsterdam, 1982. Physica. 1983. V. 116B. P. 187—192.
- [6] Collins A. T., Spear P. M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1982. V. 15. P. L183—L187.
- [7] Collins A. T., Spear P. M. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. P. 963—973.
- [8] Wight D. R., Dean P. J., Lightowlers E. C., Mobsby C. D. // J. Lumin. 1971. V. 4. P. 169—193.
- [9] Гишпиус А. А., Зайцев А. М., Вавилов В. С. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 3. С. 404—411.
- [10] Зайцев А. М., Гишпиус А. А., Вавилов В. С. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 3. С. 397—403.
- [11] Lower J. N. // Inst. Phys. Conf. Ser. N 31. N. Y., 1977. P. 339—345.

Получена 21.10.1987

Принята к печати 14.09.1988

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

¹ Поскольку в наших экспериментах пучок электронов падал на поверхность образца под углом 45°, глубина области возбуждения R_z^* меньше R_z примерно в $\sqrt{2}$ раз.