

# Радиационное повреждение в алмазах при имплантации гелия

© А.В. Хомич, Р.А. Хмельницкий\*, В.А. Дравин\*, А.А. Гиппиус\*,  
Е.В. Заведеев\*\*, И.И. Власов\*\*

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук, Фрязинский филиал,  
141190 Фрязино, Московская обл., Россия

\* Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

\*\* Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

E-mail: khomich@ms.ire.rssi.ru, roma@mail1.lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2006 г.)

В окончательной редакции 31 августа 2006 г.)

Методами оптической спектроскопии и измерения объемного „вспухания“ исследованы радиационное повреждение и процесс графитизации алмаза, имплантированного ионами гелия при температурах от 77 до 373 К. Установлено, что с ростом температуры имплантации уменьшается радиационное повреждение, что объясняется радиационно-стимулированным отжигом дефектов в процессе повреждения. Показано, что результат формирования графитизированного слоя определяется не дозой имплантации, а уровнем радиационного повреждения. Установлено, что чем ниже температура имплантации, тем при меньших температурах отжига формируется графитизированный слой. Продемонстрировано, что процессы отжига радиационных дефектов и формирования графитизированного слоя в алмазе продолжаются вплоть до температуры 1600°C.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 04-02-17060 и 05-02-08292).

PACS: 61.72.Ww, 81.05.Uw

## 1. Введение

В течение многих лет не ослабевает интерес к исследованию радиационной стойкости алмаза. Алмаз является метастабильной фазой углерода, поэтому отжиг сильно поврежденного алмаза приводит к графитизации, т. е. образованию материала, в котором атомы углерода связаны  $sp^2$ -связями [1]. В последние годы появились работы, уточняющие природу радиационного повреждения алмаза, свойства и поведение вакансий и междоузлий, а также возможную роль зародышей графитовой фазы [2]. Эта информация важна для анализа работы датчиков ионизирующих излучений и при отработке технологии ионной имплантации в алмаз.

В случае ионной имплантации в алмаз используют понятие критического радиационного повреждения, т. е. такого уровня повреждения материала, когда последующий отжиг не может восстановить алмазную структуру и соответственно приводит к формированию графитизированного слоя в области максимального радиационного повреждения. Последнее принято оценивать по расчетной концентрации вакансий [3]. Образующийся в результате графитизированный низкоомный материал обладает свойствами, характерными для разных форм графита [4]. В частности, он хорошо поглощает свет (оптические свойства его изучены [5]) и имеет плотность, близкую к плотности графита  $2.3 \text{ g/cm}^3$  (плотность алмаза  $3.5 \text{ g/cm}^3$ ) [6]. Для исследования процессов в ионно-имплантированных алмазах использовались электрические измерения [7,8], комбинационное рассеяние света [9,10], просвечивающая электронная микроскопия [11]

и спектральная эллипсометрия [5]. Однако в целом в картине радиационного повреждения алмаза и его поведении в процессе отжига остается много неясного.

В настоящей работе предпринята попытка прояснить картину структурных изменений в алмазе в процессе ионной имплантации и отжига на основе измерений оптического поглощения и объемного „вспухания“. Чистый алмаз прозрачен вплоть до длины волны 225 nm, а радиационное повреждение приводит к появлению оптического поглощения в УФ-, видимой и ИК-областях. Радиационно-поврежденный и графитированный алмаз имеет плотность меньше, чем неповрежденный алмаз, что проявляется во вспухании материала, которое можно с высокой точностью определить по величине ступеньки на границе области имплантации.

## 2. Эксперимент

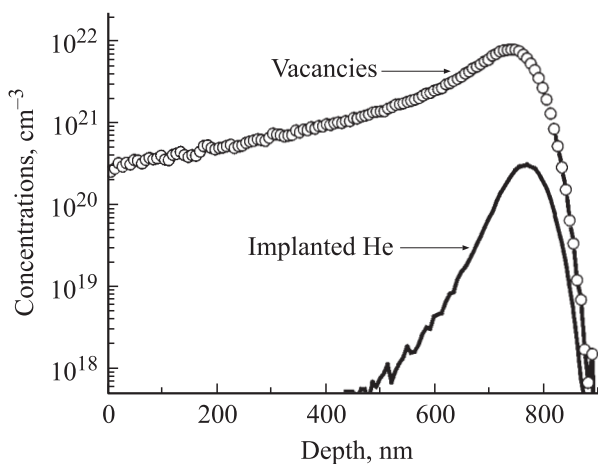
В экспериментах использовались полированные пластинки природного алмаза типов Па и Ia (содержание примеси азота не более  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), имплантированные при температурах 77, 273 и 373 К ионами  $\text{He}^+$  с энергией 350 keV и дозами  $3 \cdot 10^{15}$ – $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . На каждой пластинке имелись области, соответствующие имплантации с разными дозами при разных температурах (всего шесть областей). Образцы отжигались в течение 1 h при 200–560°C на воздухе, а в диапазоне температур от 700 до 1700°C — в графитовой печи в вакууме (давление  $10^{-3}$  Pa). Чтобы удалить тонкий поверхностный слой графита, возникающий после вы-

сокотемпературного вакуумного отжига, образцы травились в растворе  $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$  при температуре около  $180^\circ C$ . Толщина этого слоя по данным измерения оптического поглощения не превышала 1 nm.

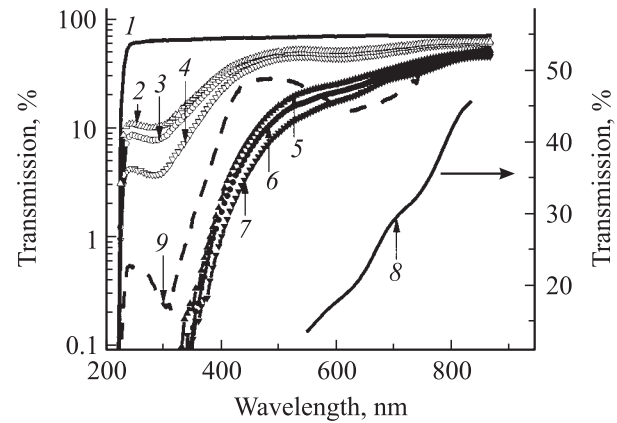
Измерения оптического пропускания после имплантации и отжига выполнялись на двухлучевом спектрофотометре Specord-M400 (Carl Zeiss, Jena) в диапазоне длин волн 200–900 nm. Топология поверхности образца исследовалась с помощью интерферометрии в белом свете на профилометре Zygo (model New View 5000). Эта методика позволяет измерять рельеф поверхности образца, в том числе и вспухание алмаза над имплантированной областью относительно неимплантированной, с точностью 1 nm.

### 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Моделирование методом Монте-Карло. Радиационное повреждение, создаваемое ионной имплантацией, в значительной степени состоит из первичных точечных дефектов, а именно, вакансий и междоузлий. Для теоретического анализа радиационного повреждения используют моделирование движения быстрых частиц в твердом теле методом Монте-Карло. Этот подход реализован в широко используемой компьютерной программе TRIM. Она позволяет рассчитать пространственное распределение атомов, выбитых со своих мест, т.е. вакансий и междоузлий. Такое моделирование использует полуэмпирические потенциалы взаимодействия и учитывает неупругие потери энергии быстрых ионов и атомов при взаимодействии с электронной подсистемой твердого тела, а также упругие потери при соударении с атомами вещества, собственно приводящие к возникновению радиационных дефектов. Оно не учитывает явлений так называемого баллистического отжига, когда в условиях высокой концентрации дефектов выбивание уже выбитого атома не приводит к образованию нового дефекта, и взаимодействия дефектов между собой и их



**Рис. 1.** Рассчитанные методом Монте-Карло концентрации вакансий и He, имплантированного с энергией 350 keV и дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .



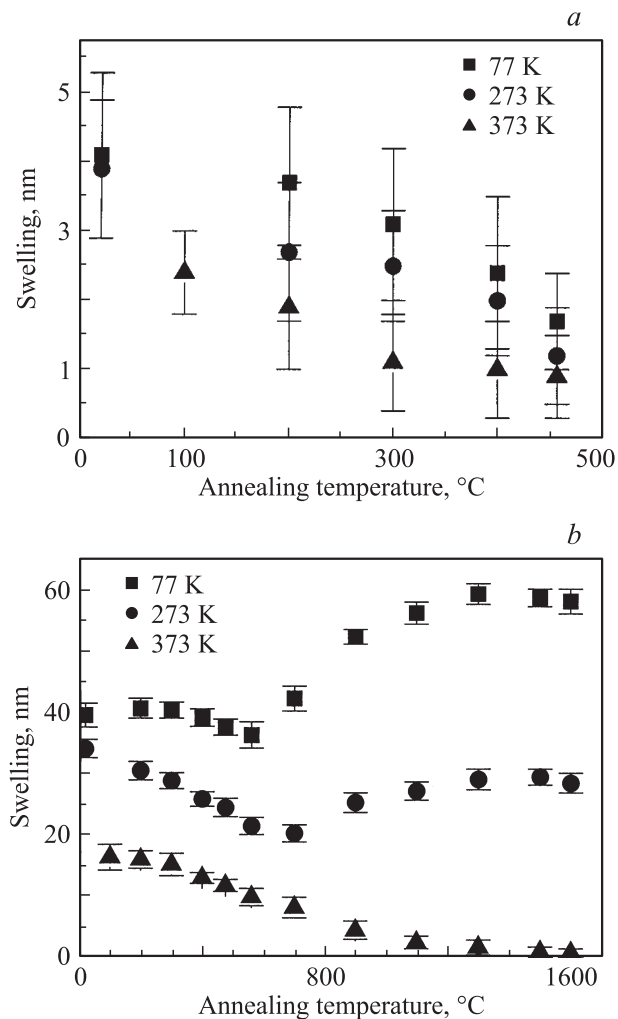
**Рис. 2.** Спектры оптического пропускания алмазов, имплантированных ионами  $He^+$  с энергией 350 keV. 1 — неимплантированный алмаз, 2–4 — доза имплантации  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 5–7 — доза имплантации  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Температура имплантации равна 373 (2, 5), 273 (3, 6) и 77 K (4, 7). Кривая 8 — участок спектра 7 в увеличенном масштабе, 9 — спектр пропускания алмаза, облученного электронами с энергией 2 MeV и дозой  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Измерения проводились при комнатной температуре.

диффузии, т.е. дает „замороженную“ картину первичных точечных дефектов. Не учитывается также кристаллическая структура твердого тела. Тем не менее такое моделирование дает во многих отношениях хорошее совпадение с опытом [12].

В качестве меры радиационного повреждения удобно использовать вакансии, так как они стабильны при комнатной температуре и дают оптически активные центры. В случае имплантации ионов  $He^+$  с энергией 350 keV в алмаз расчеты методом Монте-Карло показывают, что вакансии концентрируются преимущественно (40% от общего количества) в слое толщиной  $\sim 100 \text{ nm}$  на глубине  $\sim 700 \text{ nm}$ . На рис. 1 представлено распределение концентрации вакансий по глубине для дозы ионов  $He^+$   $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

3.2. Оптическое поглощение и вспухание. Поглощение в алмазе, имплантированном ионами гелия, во всем оптическом диапазоне растет с дозой имплантации (рис. 2), однако величина поглощения в несколько раз меньше, чем это следовало ожидать для алмаза с концентрацией вакансий, рассчитанной методом Монте-Карло даже с корректировкой на эффекты баллистического отжига [13]. Величина вспухания над имплантированным слоем, так же как и поглощение, возрастает с ростом дозы имплантации (рис. 3).

При всех условиях имплантации в спектрах поглощения доминируют две полосы с максимумами при 650 и 300 nm. Это системы GR1 и GR2-8, связанные с нейтральными изолированными вакансиями [6], уширенные из-за их высокой концентрации. Лучше всего они видны на участках со сравнительно небольшой дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Кроме того, в спектрах видна узкая линия



**Рис. 3.** „Вспухание“ алмаза, имплантированного при разных температурах ионами  $\text{He}^+$  с энергией 350 keV и дозами  $3 \cdot 10^{15}$  (a) и  $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (b), в зависимости от температурного отжига.

504 nm известного радиационного центра  $3H$ , который имеет междуузельное происхождение [14].

Общий уровень радиационного повреждения (определяемый по оптическому пропусканию и вспуханию) тем меньше, чем больше температура имплантации (рис. 3). При этом важна именно температура образца в процессе имплантации. Дело здесь отнюдь не только в термическом отжиге дефектов в процессе имплантации, поскольку последующие стадии отжига не привели к выравниванию уровней радиационного повреждения. В данном случае мы имеем дело с явлением радиационно-стимулированного отжига, которое может иметь несколько объяснений [15]. Одно из них состоит в том, что в процессе ионной имплантации кроме образования дефектов происходит также сильное возбуждение электронной подсистемы твердого тела. Образуется много электронно-дырочных пар (в связи с чем в процессе ионной имплантации наблюдается интенсивная люминесценция образца [16]). Уже имеющиеся в

материале дефекты, например междуузлия, могут переходить в другое зарядовое или возбужденное состояние, при этом у них может уменьшаться энергия активации диффузии. Диффузия дефектов и реакции между ними могут также стимулироваться кратковременным локальным нагревом микроскопических объемов вещества в области, где происходит интенсивная потеря энергии имплантированного иона (и выбитых им атомов) за счет генерации фононов.

Исследование оптического поглощения и вспухания материала при различных условиях имплантации и отжига позволило получить данные о характере создаваемого имплантацией радиационного повреждения и процессах его трансформации. В ходе дальнейшего изложения будем пользоваться термином „критическая доза имплантации“, имея в виду ту дозу имплантации при комнатной температуре, начиная с которой в алмазе после отжига формируется графитизированный слой.

**3.3. Докритические дозы имплантации.** С ростом температуры отжига на участках, имплантированных дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , снижается концентрация дефектов и происходит постепенное восстановление алмазного материала. Это показывают измерения оптического поглощения (рис. 4) и вспухания (рис. 3, a).

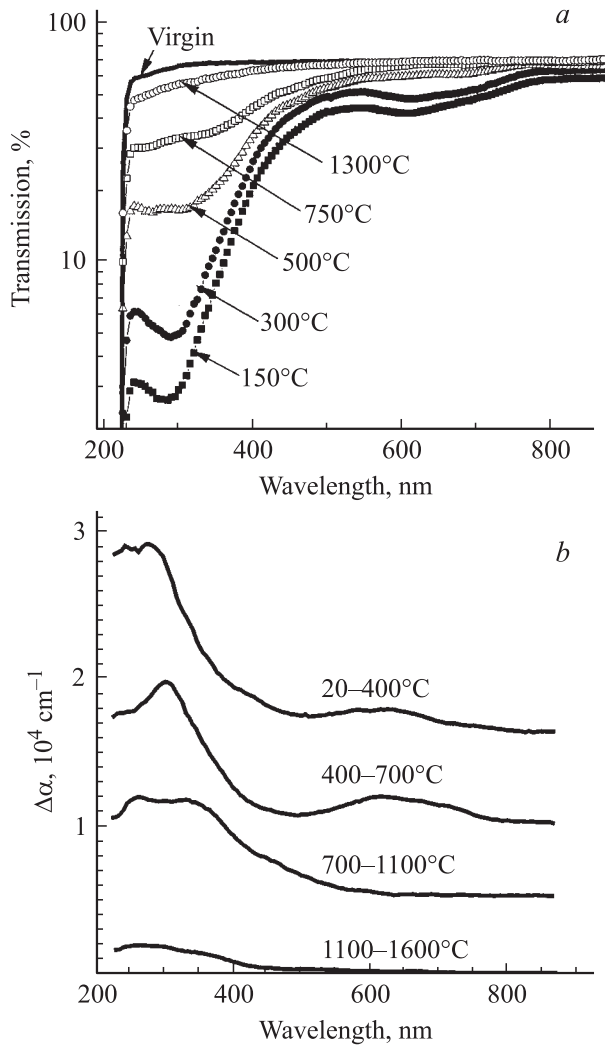
Отложенная по оси ординат на рис. 4, b величина разностного коэффициента поглощения  $\Delta\alpha$  представляет собой разность между коэффициентами поглощения при меньшей и большей температурах отжига. Максимумы на кривых  $\Delta\alpha(\lambda)$  соответствуют оптическим переходам, связанным с дефектами, наиболее эффективно отжигающимися в данном температурном интервале.

Известно, что вакансии в алмазе отжигаются преимущественно при температурах 600–750°C [17], что и объясняет тот факт, что разностный спектр поглощения в диапазоне 400–700°C воспроизводит характерный спектр систем GR1 и GR2-8, связанных с нейтральной изолированной вакансией.

В разностных спектрах в диапазоне 700–1100°C помимо полосы поглощения с максимумом около 255 nm отчетливо видна широкая полоса с максимумом вблизи 350 nm (рис. 4, b). Зависимость ее интенсивности от температуры отжига качественно совпадает с поведением наблюдающейся в спектрах комбинационного рассеяния света ионно-имплантированных алмазов полосы  $1490 \text{ cm}^{-1}$  [10], которая предположительно приписывалась [13] дивакансиям.

При температурах отжига выше 1100°C оптические характеристики имплантированного алмаза в большей части видимой области восстанавливаются ( $\Delta\alpha \cong 0$ ). В области 225–450 nm остаточное поглощение, свидетельствующее о неполном отжиге радиационного повреждения, сохраняется вплоть до 1600°C.

В спектре разностного поглощения в диапазоне 20–400°C (рис. 4, b) можно выделить две компоненты. Первая — это уменьшение поглощения нейтральных изолированных вакансий, которое может быть вызвано аннигиляцией вакансий с междуузлиями. Вторая —



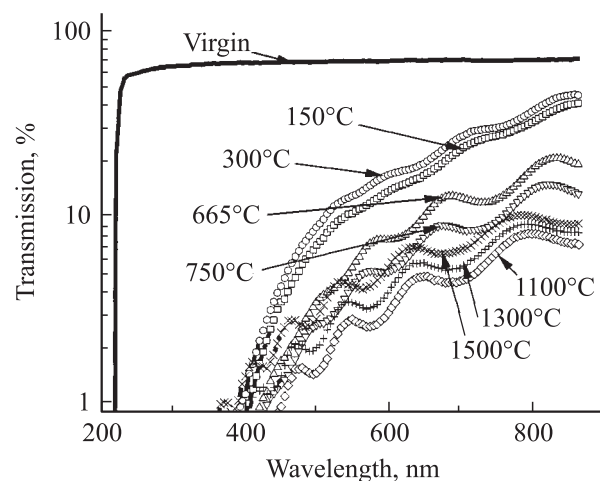
**Рис. 4.** Спектры оптического пропускания (а) и усредненного по толщине имплантированного слоя ( $0.9\mu\text{m}$ ) разностного коэффициента поглощения (б) алмаза, имплантированного при температуре 77 К ионами  $\text{He}^+$  с энергией 350 keV и дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ , после последовательных этапов отжига при указанных температурах. Спектры на части б смещены относительно друг друга на величину  $5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ . Измерения проводились при комнатной температуре.

составляющая с максимумом в УФ-области и широкой бесструктурной полосой, продолжающейся до ближнего ИК-диапазона. Как известно, все углеродные материалы с  $sp^2$ -связями характеризуются максимумом поглощения около 255 nm и плавным спадом поглощения в длинноволновую область [18,19]. По-видимому, уже в процессе имплантации даже с дозами ниже критической в алмазе образуются  $sp^2$ -связи между отдельными атомами в пределах небольших областей материала, однако в этих случаях отжиг приводит к восстановлению алмазной структуры без формирования графитизированного материала. Следует отметить, что этот отжиг происходит в температурном интервале, характерном для перестройки междоузельных конфигураций.

3.4. Доза имплантации выше критической. Результаты измерений оптических характеристик и вспухания в случае имплантации  $\text{He}^+$  с дозой  $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  свидетельствуют о качественном различии между данными, относящимися к имплантации при температурах 77 и 273 К, с одной стороны, и таковыми для имплантации при 373 К — с другой. В последнем случае спектры поглощения и их зависимость от температуры отжига подобны тем, которые наблюдаются в материале, имплантированном дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ , а интерференция отсутствует. Величина вспухания монотонно убывает с увеличением температуры отжига. Структура материала восстанавливается (с точностью до небольшого остаточного радиационного повреждения) и формирования графитизированного материала не происходит.

При имплантации дозы  $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$  при 77 и 273 К подробный анализ спектров поглощения (рис. 2) выявляет слабую интерференцию, что свидетельствует об образовании заглубленного слоя с оптическими свойствами, отличными от алмаза. Вид интерференции указывает на то, что этот слой расположен на глубине максимального радиационного повреждения. С ростом температуры отжига форма спектра меняется, уменьшаются полосы поглощения, связанные с вакансиями, усиливается интерференция (рис. 5). Это свидетельствует об увеличении различия между оптическими свойствами слоя, находящегося на глубине максимального радиационного повреждения около 750 nm (рис. 1), и свойствами прикрывающего его слоя алмаза. Граница между этими слоями достаточно гладкая, как следует из наблюдения большого числа интерференционных экстремумов.

Отжиг в диапазоне 200–600°C приводит к уменьшению оптического поглощения (рис. 5), при этом глубина интерференции несколько возрастает. После отжига в диапазоне 700–1100°C участки алмаза, имплантирован-



**Рис. 5.** Спектры оптического пропускания алмаза, имплантированного при температуре 273 К ионами  $\text{He}^+$  с энергией 350 keV и дозой  $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , после последовательных отжигов при указанных температурах. Измерения проводились при комнатной температуре.

ные с дозой выше критической, заметно темнеют, что указывает на формирование графитизированного слоя.

Зависимость вспухания от температуры отжига (рис. 3) дает дополнительные сведения об эволюции радиационного повреждения в ионно-имплантированном слое. Отметим прежде всего, что вспухание возникает как при разупорядочении кристалла алмаза в результате радиационного повреждения, так и при формировании графитизированного материала (с плотностью меньшей, чем у алмаза). Немонотонная зависимость величины вспухания от температуры отжига свидетельствует о существовании двух процессов. Первый — отжиг той составляющей радиационного повреждения, которая связана с точечными дефектами и небольшими изолированными разупорядоченными областями, содержащими  $sp^2$ -связи. Такой отжиг (при температурах ниже  $\sim 500^\circ\text{C}$ ) сопровождается уменьшением величины вспухания и ослаблением оптического поглощения, связанного с точечными дефектами, подобно тому как это наблюдается при имплантации с дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Параллельно, по-видимому, идет процесс формирования графитизированного материала из перекрывающихся разупорядоченных областей [7,20], сопровождающийся увеличением вспухания, усилением интерференции и потемнением материала, обусловленным поглощением графитизированным материалом. Существенно, что этот процесс идет тем интенсивнее (и начинает преобладать при тем меньших температурах отжига), чем ниже температура имплантации, т.е. чем больше (при заданной дозе) величина радиационного повреждения. Уменьшение последнего с повышением температуры имплантации (за счет эффектов радиационно-стимулированного отжига) приводит к тому, что при температуре имплантации  $373 \text{ K}$  результаты для доз  $3 \cdot 10^{16}$  и  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (количественно, разумеется, отличающиеся) оказываются качественно одинаковыми.

Отжиг в диапазоне температур  $1300\text{--}1600^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению поглощения при практически неизменном вспухании, что свидетельствует о продолжающемся отжиге радиационных дефектов в приповерхностном слое алмаза и стабилизации графитизированного слоя. Отжиг при  $1600\text{--}1650^\circ\text{C}$  не вносит заметных изменений в спектры. Данные для оптического пропускания и вспухания свидетельствуют о том, что после повторного отжига при таких температурах изменения глубины залегания, толщины и оптических свойств графитизированного слоя не происходит. Это позволяет считать графитизированный слой в алмазе, имплантированным ионами гелия и отожженном при  $1600^\circ\text{C}$ , сформировавшимся и воспользоваться данными из работы [5] для определения его положения и толщины. Так, для образца, данные по вспуханию для которого представлены на рис. 3, после отжига при  $1600^\circ\text{C}$  глубина залегания передней границы графитизированного слоя и его толщина составляют соответственно  $660$  и  $90 \text{ nm}$  при температуре имплантации  $77 \text{ K}$ , а для участка, имплантированного при  $273 \text{ K}$ , —  $685$  и  $58 \text{ nm}$ .

## 4. Заключение

Как показывают результаты данной работы, благодаря эффектам радиационно-стимулированного отжига ключевым параметром, определяющим набор дефектов, создаваемых в алмазе ионной имплантацией, и его эволюцию при отжиге, является не доза имплантации, а степень радиационного повреждения, зависящая как от дозы, так и от температуры имплантации. Степень радиационного повреждения (характеризуемая, например, величиной оптического поглощения и вспухания материала) может меняться при заданной дозе в несколько раз при изменении температуры имплантации от  $77$  до  $373 \text{ K}$  (рис. 3). Меняется также и характер радиационного повреждения — от преобладания точечных дефектов и небольших разупорядоченных областей при сравнительно высокой ( $373 \text{ K}$ ) температуре имплантации до появления при низкой ( $77 \text{ K}$ ) температуре имплантации зародышей графитизированной фазы, из которых в процессе отжига формируется сплошной графитизированный слой. Этот результат представляет существенный интерес для технологии ионно-лучевой модификации алмаза.

## Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, R. Kalish. Ion implantation in diamond, graphite and related materials. Springer (1992). 202 p.
- [2] J.F. Prins. J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 2089 (2001).
- [3] C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, R. Brenner, V. Richter, M. Shaanan, R. Kalish. Appl. Phys. Lett. **67**, 1194 (1995).
- [4] J.F. Prins, T.E. Derry. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **166–167**, 364 (2000).
- [5] A.V. Khomich, V.I. Kovalev, E.V. Zavedeev, R.A. Khmel'nitskiy, A.A. Gippius. Vacuum **78**, 583 (2005).
- [6] Д.Ф. Федосеев, Н.В. Новиков, А.С. Вишневецкий, И.Г. Теремецкая. Алмаз. Справочник. Наук. думка, Киев (1981). 78 с.
- [7] R. Kalish, A. Reznik, K.W. Nugent, S. Prawer. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **148**, 626 (1999).
- [8] J.F. Prins. Diam. Rel. Mater. **10**, 463 (2001).
- [9] J.D. Hunn, S.P. Withrow, C.W. White, D.M. Hembree, jr. Phys. Rev. B **52**, 8106 (1995).
- [10] J.O. Orwa, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, S. Prawer. Phys. Rev. B **62**, 5461 (2000).
- [11] P.F. Lai, S. Prawer, L.A. Bursill. Diam. Rel. Mater. **10**, 82 (2001).
- [12] R.A. Khmel'nitskiy, V.A. Dravin, A.A. Gippius. J. Chem. Vapor. Depos. **5**, 121 (1996).
- [13] J.F. Prins. J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 3003 (2001).
- [14] J.W. Steeds, T.J. Davis, S.J. Charles, J.M. Hayes, J.E. Butler. Diam. Rel. Mater. **8**, 1847 (1999).
- [15] M.E. Newton, B.A. Campbell, D.J. Twitchen, J.M. Baker, T.R. Anthony. Diam. Rel. Mater. **11**, 618 (2002).
- [16] P.A. Sullivan, R.A. Baragiola. J. Appl. Phys. **76**, 4847 (1994).
- [17] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood, S.J. Sharp. Phys. Rev. B **46**, 13 157 (1992).
- [18] E.A. Taft, H.R. Phillip. Phys. Rev. A **138**, 197 (1965).
- [19] J.M. Zhang, P.C. Eklund. J. Mater. Res. **2**, 858 (1987).
- [20] A. Reznik, V. Richter, R. Kalish. Diam. Rel. Mater. **7**, 317 (1998).