

05;11;12

Количественный анализ вспучивания при отжиге монокристаллов алмаза, имплантированных ионами водорода

© Г.Ф. Кузнецов

Институт радиотехники и электроники РАН,
141190 Фрязино, Московская область, Россия
e-mail: gfk217@ire216.msk.su

(Поступило в Редакцию 22 февраля 2006 г.)

Изучены параметры локального вспучивания в процессе высокотемпературного отжига природных монокристаллов алмаза, предварительно имплантированных ионами водорода с энергией 350 keV при дозе $12 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. На основе экспериментальных измерений при комнатной температуре и критерия трещинообразования Гриффитса в сочетании с объединенным газовым законом впервые выполнены модельные количественные расчеты размеров пузырьков $\{R_j = (0.361-5.568)10^{-3} \text{ m}; V_j = (307-9695)10^{-18} \text{ m}^3\}$ и числа молекул водорода в них ($n_j = (0.448-10.95)10^{13}$), величины локальных упругих напряжений в верхнем слое алмаза, которое уравнивается внутренним давлением газа водорода при комнатной температуре $T_1 = 293 \text{ K}$ $\sigma_{j1} \equiv P_{j1} = (2.968-6.439)10^7 \text{ Pa}$, возрастающее при температуре отжига $T_{j2} = 1693 \text{ K}$ до $P_{j2} = (0.1717 - 0.875) \text{ GPa}$, в повторном отжиге при температуре $T_{j3} = 1743 \text{ K}$ давление в пузырьках должно было бы возрастать до $P_{j3} = 0.1747-0.901 \text{ GPa}$, но часть пузырьков треснула и при этом отслоились тонкие пластинки алмаза.

PACS: 81.05.Uw

Явление локально вспучивания в монокристаллах алмаза заключается в том, что ионы водорода в процессе имплантации накапливаются на определенной глубине (например, $1.85 \mu\text{m}$ при энергии 350 keV) [1] под поверхностью монокристалла. При последующем высокотемпературном отжиге ионы водорода, захватывая электрон, превращаются в молекулы водорода, которые, диффундируя, скапливаются в графитизированных участках, образующихся в процессе отжига после имплантации. По мере высокотемпературного отжига такие участки заполняются диффундирующим водородом и образуются газовые пузырьки. Давление газа в пузырьках при отжиге возрастает. И это приводит к локальному отслаиванию и вспучиванию над пузырьком части верхнего слоя монокристалла алмаза. Пузырьки образуются вблизи нижней границы проникновения ионов водорода при имплантации [1]. Ранее вспучивание наблюдалось и было изучено при отжиге в монокристаллах кремния, имплантированных ионами водорода. В производстве кремниевых электронных приборов явление вспучивания уже используется как самостоятельный технологический процесс [2].

К сожалению, в отечественной научной литературе явление локального вспучивания монокристаллов было неудачно названо блистерингом [1]. Английское слово „blister“ в переводе на русский язык означает „волдырь“ или „раковина в материале“. Русский термин „вспучивание“, пожалуй, благозвучнее и лучше отражает сущность английского образного термина.

Для монокристаллов алмаза явление вспучивания при отжиге после имплантации ионов водорода в достаточной степени еще не изучено.

Условия имплантации, отжига и аппаратура для измерения вспучивания

Имплантация ионов водорода в пластинки монокристаллов природного алмаза с ориентацией поверхности (110) производилась при комнатной температуре на ускорителе при энергии 350 keV и дозами в пределах $(6-12)10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [1]. Однако это не исключает локального нагрева монокристалла алмаза за счет кинетической энергии ионов водорода H^+ при имплантации. При такой энергии имплантации ионы водорода проникают в монокристалл алмаза на глубину до $\approx 1.85 \mu\text{m}$. На этой же глубине находится и нижняя плоская граница газовых пузырьков, которая практически совпадает с границей спонтанной графитизации, происходящей при последующем отжиге. Имплантированные образцы отжигались в течение 1 h в вакууме при температурах 1693 и повторно при 1743 K [1].

Локальные вспучивания в отожженных образцах регистрировались на микрофотографиях, снимаемых на металломикроскопе в проходящем и отраженном свете. Параметры областей вспучивания изучались и измерялись на оптическом интерференционном микроскопе Zygo New View 5000 с вертикальным разрешением 0.1 nm при максимальной глубине $100 \mu\text{m}$ рельефа, доступного

для измерения. Использовался также атомно-силовой микроскоп Solve P47 с разрешением до 1 нм [1].

Результаты экспериментальных измерений

Поскольку толщина самой пластинки алмаза $200\ \mu\text{m}$, то ясно, что увеличивающийся в размерах газовый пузырек может вспучиваться только в сторону имплантированной поверхности монокристалла, преодолевая упругое сопротивление локальному сферическому изгибу или вспучиванию тонкой ($\approx 1.85\ \mu\text{m}$) верхней части монокристалла, тогда как нижняя часть монокристаллической пластинки толщиной почти $200\ \mu\text{m}$ не поддается заметному локальному вспучиванию. Многие из зарегистрированных пузырьков в проекции на поверхность имеют круглую форму (рис. 1, *a*). Это означает, что круглые пузырьки образовались в кристаллографической плоскости типа (110), которая параллельна свободной поверхности монокристаллической пластинки алмаза. Именно круглые пузырьки использовались для измерений и последующих расчетов.

По микрофотографиям нахождение регистрировались форма и размер l_j проекции сечения каждого из пузырьков на поверхность выхода света из кристалла и их взаимное расположение (рис. 1, *a*). В l_j индекс $j = 1, 2, 3, \dots$ — нумерация пузырьков. С помощью интерференционного микроскопа достаточно точно измерялись количественные характеристики величины вспучивания или выпуклости в направлении поверхности кристалла над каждым из пузырьков; данные, обработанные с помощью компьютерной программы, представлены на рис. 1, *b, c*. Ось ординат характеризует высоту h_j вспучивания в μm , а ось абсцисс — длину линии сечения или хорды пузырька l_j в проекции на поверхность монокристалла. Количественные результаты, например для двух пузырьков на рис. 1, *b*, показывают, что размер сечения большого пузырька — $122\ \mu\text{m}$, тогда как малого — $60\ \mu\text{m}$. Высота вспучивания большого пузырька $h_2 = 1.0\ \mu\text{m}$, малого — $h_1 = 0.6\ \mu\text{m}$.

Результаты измерений зарегистрированных пузырьков и расчета их параметров приведены в таблице. Как видно зарегистрированные газовые пузырьки в монокристаллах алмаза оказываются довольно плоскими. Фактически это тончайшие срезы со сфер большого радиуса, когда высота „срезанного“ сегмента h_j составляет величину порядка сотой доли длины l_j хорды сферического сечения. При этом данный сферический срез является реальным газовым пузырьком с радиусом сечения $r_j = l_j/2$. По данным измерения сферических сегментов можно рассчитать радиусы

$$R_j = (r_j^2 + h_j^2)/2h_j \quad (1)$$

самих сфер, на основе которых рассчитываем и объемы полости реальных газовых пузырьков, являющихся срезами части сферического объема

$$V_j = \pi h_j^2 (R_j - h_j/3). \quad (2)$$

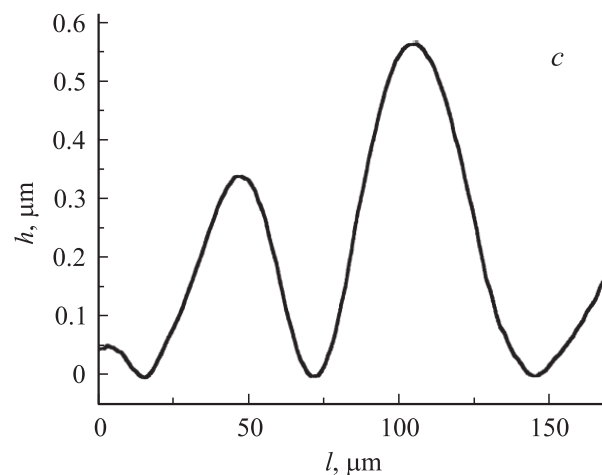
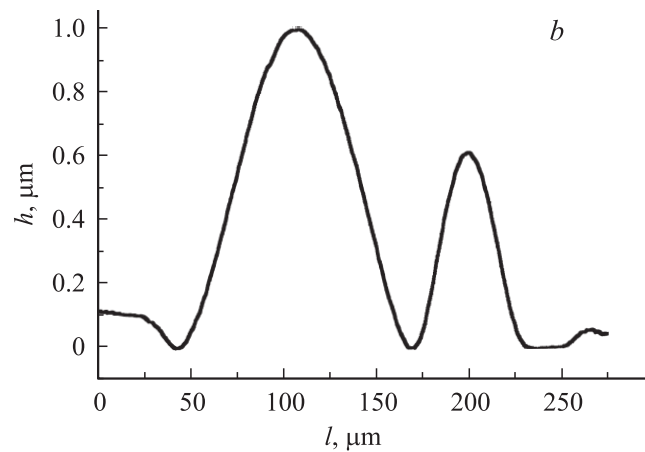
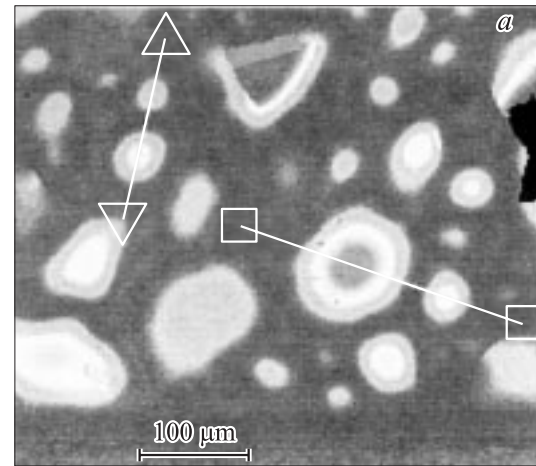


Рис. 1. Микрофотография пузырьков вспучивания в монокристалле алмаза, имплантированного ионами водорода с дозой $12 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$ после отжига $T = 1693\ \text{K}$ (*a*).

Необходимо напомнить, что монокристаллы алмаза, несмотря на их колоссальную твердость и прочность, являются хрупким материалом. Это означает, что они разрушаются по типу хрупких материалов. Поэтому экспериментально зарегистрированные в монокристаллах

Измерение и расчет параметров вспучивания. Доза имплантации $12 \cdot 10^{16} [\text{H}^+] \text{cm}^{-2}$

№	Температура, К	$h_j, 10^{-6}$ м	$l_j, 10^{-6}$ м	$r_j, 10^{-6}$ м	$\sigma_j = P_j 10^7,$ Па	$R_j, 10^{-6}$ м	$V_j, 10^{-18}$ м ⁻³	$(m/\mu)_j,$ 10 ⁻¹⁰	$n_j,$ 10 ¹³	$P_1,$ GPa	$P_2,$ GPa	$\Delta P = P_2 - P_1,$ MPa	$\Delta n = n_2 - n_1,$ 10 ¹³
1 _a	1693	0.75	120.5	60.3	3.652	2434	4256	0.638	3.84	0.2124			
1 _b	1743	1.01				1789	5789	0.868	5.22		0.2148	2.4	1.38
2 _a	1693	0.60	44.2	22.1	6.03	408	461	0.114	0.687	0.3484			
2 _b	1743						461				0.3545	6.1	
3 _a	1693	0.74	182.5	91.3	2.968	5568	9695	1.202	7.116	0.1717			
3 _b	1743						≈ 9695				0.1747	3.0	?
4 _a	1693	0.77	109.4	59.7	3.833	1950	3602	1.819	10.95	0.7113			
4 _b	1743						≈ 3602				0.7239	12.6	?
5 _a	1693	0.64	56.3	28.1	5.343	623	789	0.173	1.04	0.3087			
5 _b	1743						789				0.3145	0.58	
6 _a	1693	0.50	50.0	25.0	5.669	625	491	0.114	0.68	0.3269			
6 _b	1743						491				0.3327	0.58	
7 _a	1693	0.65	62.8	31.4	5.059	759	1006	0.209	1.254	0.2923			
7 _b	1743	1.06				466	1639	0.340	2.049		0.2975	5.2	0.795
8 _a	1693	0.52	38.8	19.4	6.439	361	307	0.081	0.487	0.3655			
8 _b	1743						307				0.3720	6.5	
9 _a	1693	0.57	55.6	27.8	5.376	677	691	0.152	0.917	0.3106			
9 _b	1743						?				0.3161	5.5	Треснул
10 _a	1693	0.25	59.7	29.9	5.188	1783	350	0.074	0.448	0.2238			
10 _b	1743						?				0.2277	3.9	»
11 _a	1693	0.65	100	50.0	4.009	1923	2653	0.422	2.538	0.875			
11 _b	1743						?				0.901	2.6	»
12 _a	1693	0.26	77.3	38.7	4.559	2859	612	0.1145	0.689	0.2635			
12 _b	1743						?				0.2681	4.6	»
13 _a	1693	0.66	98.2	49.1	4.045	1825	2497	0.415	2.496	0.2337			
13 _b	1743						?				0.2378	4.1	»
14 _a	1693	0.56	66.1	33.0	4.931	974	959	0.194	1.169	0.2849			
14 _b	1743						?				0.2900	5.1	»

алмаза сильно уплощенные газовые пузырьки можно рассматривать как внутренние микротрещины. Открытые трещины в монокристаллах алмаза регистрировались в [3,4].

Давно известно, что зародышами микротрещин могут быть микропоры, возникающие путем диффузии вакансий или атомов остаточных газов [5]. При имплантации любых ионов в монокристаллах также образуются микропоры. В процессе трещинообразования в монокристаллах алмаза помимо вакансий и растворенного в алмазе азота значительную роль играет локальная графитизация алмаза и диффузия в эти участки имплантированных ионов водорода, превратившихся при отжиге в молекулы водорода.

Если экспериментально измеренный предел прочности монокристаллов природного алмаза порядка ≈ 10 GPa [6], то прочность локальных выделений графита всего 25 МПа. Твердость графита также на три порядка меньше, чем у алмаза. Из теории дислокаций [7] и дислокационной теории хрупкого разрушения кристаллов [8] хорошо известно, что концентрация упругих напряжений вблизи острых краев „мягких“ выделений (в нашем случае графита) в весьма твердом монокристалле алмаза чрезвычайно велика. Это означает, что генерация дислокационных петель, т.е. пластическая деформация алмаза по краям выделения графита возможна под действием очень малых внешних упругих напряжений, оцениваемых количественно как $\sigma \approx 10^{-3}\mu$ [8], где модуль сдвига $\mu = 8.7$ GPa [6]. То же самое происходит и на острых краях отдельных кристаллитов в поликристаллических слоях алмаза (ПСА), наращиваемых на подложках монокристаллического кремния. Под влиянием не столь больших напряжений несоответствия периодов решеток алмаза и кремния [9,10] именно в некоторых тонких кристаллитах ПСА легко генерировались дислокационные петли. Благодаря этому мы с помощью рентгенотопографического метода впервые в мире обнаружили сдвиговую пластическую деформацию в отдельных кристаллитах ПСА [9]. Более того, мы смогли рентгенотопографическим методом измерить и рассчитать величины упругих напряжений, вызвавших пластическую деформацию отдельных кристаллитов в ПСА [10].

Из теории дислокаций и дислокационной теории хрупкого разрушения кристаллов также известен критерий Гриффитса [7,8]. Этот критерий использовался автором ранее при расчете величин локальных упругих напряжений, ответственных за трещинообразование в гетероэпитаксиальной системе $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ [11]. Используем критерий Гриффитса при расчете минимальных величин упругих напряжений, необходимых для создания микротрещин в монокристаллах такого из хрупких материалов, какими являются монокристаллы природного алмаза

$$\sigma_j \geq \sqrt{8\mu\gamma/\pi(1-\nu)l_j}. \quad (3)$$

В качестве модуля сдвига для монокристаллов алмаза необходимо брать не теоретически рассчитанную вели-

чину $\mu_{\text{theor}} = 132$ GPa [6], а экспериментально измеренный предел прочности при сдвиге для природных монокристаллов алмаза $\mu_{\text{exp}} = 8.7$ GPa [6], $\gamma = 6.5$ J/m² — величина поверхностной энергии раскалывания по кристаллографической плоскости алмаза (110) [6], которая параллельна поверхности монокристаллической пластинки алмаза, $\nu = 0.104$ — коэффициент Пуассона для алмаза [6]. В критерии Гриффитса мы берем знак равенства и таким образом рассчитываем минимальную величину механических напряжений в пузырьках вспучивания.

Физической причиной образования в процессе отжига закрытых микротрещин в монокристаллах алмаза, имплантированного ионами водорода, вполне естественно считать давление газа водорода. Взяв экспериментальные результаты измерения величин хорд l_j сечения конкретных пузырьков из фотографий и пользуясь для расчета критерием Гриффитса (3), получаем прежде всего величины минимальных упругих напряжений σ_j в алмазе (см. таблицу), которые потребовались для образования внутренних закрытых локальных трещин или пузырьков, заполненных водородом. Механические упругие напряжения вспучивания в этих пузырьках, очевидно, создаются и уравниваются давлением газа водорода, т.е. $\sigma_j \equiv P_j$. Это мы принимаем как модель для расчета.

Как видно из таблицы, упругие напряжения или давления в отдельных пузырьках при комнатной температуре находятся в диапазоне величин $\sigma_j \equiv P_j = (2.968-6.439) \cdot 10^7$ Pa. Именно при комнатной температуре были сняты и измерены пузырьки на интерференционном микроскопе.

Водород, как известно, является тем газом, который в наибольшей степени удовлетворяет требованиям идеального газа. А это означает, что для расчета параметров существующих газовых пузырьков в алмазах можно применять уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$PV = (m/\mu)RT, \quad (4)$$

где $R = 8.31696$ J/deg⁻¹(mole⁻¹ — универсальная газовая постоянная). Поскольку нам уже известны величины давления $P_j \equiv \sigma_j$ газа и нами измерены параметры для расчета объемов V_j для каждого из зарегистрированных в монокристаллах алмаза пузырьков, то, пользуясь уравнением (4), мы можем рассчитать число молей водорода $(m/\mu)_j$ в каждом из них при комнатной температуре $T_j = 293$ K (см. таблицу). Таким образом, получаем, что число молей водорода в этих пузырьках находится в пределах $(m/\mu)_j = (0.074-1.819) \cdot 10^{-10}$ mole. А умножив найденное число молей на число Авогадро $N = 6.02 \cdot 10^{23}$ mole⁻¹, получаем число молекул водорода $n_j = (0.448-10.95) \cdot 10^{13}$ в каждом из пузырьков (см. таблицу). Рассчитанное давление газа в пузырьках при температурах отжига $T_2 = 1673$ K $P_{2j} = 0.1717-0.875$ GPa возрастает в тех же пузырьках при повторном отжиге при более высокой температуре $T_3 = 1723$ K до величин $P_{3j} = 0.1747-0.901$ GPa. При повторном отжиге ($T_3 = 1723$ K) вспучивание, а

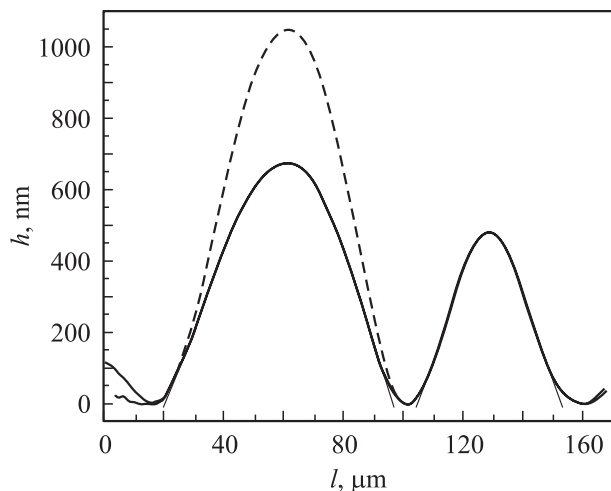


Рис. 2.

следовательно радиус и объем некоторых пузырьков, увеличиваются за счет повышения температуры, а у некоторых пузырьков и за счет дополнительной диффузии атомов водорода в пузырьки (см. № 1₆ и 7₆). Судя по данным последней колонки таблицы, число молекул водорода в этих пузырьках увеличилось на $\Delta n_j = (0.795 - 1.38) \cdot 10^{13}$. И все это при увеличении температуры отжига всего на 50 К, тогда как давление за счет только такого увеличения температуры отжига возросло (см. таблицу) в пределах 0.58–12.6 МПа, в треснувших пузырьках оно могло бы возрасти на величины 2.6–5.5 МПа.

Как видно из рис. 2, вспучивание первого пузырька во время первого отжига при $T_2 = 1693$ К показано сплошной кривой. В повторном отжиге при повышенной на 50 К температуре его вспучивание возросло (рис. 2, пунктир) в полтора раза, тогда как для второго пузырька вспучивание осталось неизменным, хотя давление газа в нем возросло за счет повышения температуры отжига. Однако увеличение давления на ≤ 6 МПа (см. № 2₆, 6₆, 8₆ в таблице) оказалось недостаточным для заметного возрастания вспучивания, тогда как в пузырьках большего объема (№ 3₆, 4₆) при возрастании давления на 3 и 12.6 МПа соответственно вспучивание немного увеличивается. Рассматривая пузырьки, у которых при повторном отжиге с повышенной на 50 К температурой вспучивание остается неизменным либо возрастает незначительно, мы должны признать, что для них в окружающем пространстве монокристалла алмаза не хватало имплантированного водорода.

Теоретическая прочность на сдвиг для идеальных монокристаллов алмаза около 130 ГПа [6]. Для реальных алмазов — существенно ниже от 8.7 ГПа для природных [6] алмазов и еще уменьшается до 0.23–0.48 ГПа [6] для монокристаллов природных технических алмазов. Как видно, полученные нами величины упругих напряжений в реальных пузырьках, образующихся в процессе высокотемпературных отжигов природного монокристалла алмаза, имплантированного ионами водорода

дозой $12 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, весьма близки к величинам прочности технических алмазов.

Кроме того, естественно ожидать, что высокотемпературная прочность монокристаллов алмаза будет меньше, чем его прочность в условиях комнатной температуры. Другими словами, полученные нами результаты по прочности при образовании пузырьков в алмазах не противоречат известным результатам измерения хрупкой прочности монокристаллов алмаза.

Таким образом, использование дислокационного критерия Гриффитса в сочетании с известным физическим объединенным газовым законом и простейшими расчетами дает нам возможность впервые провести модельный количественный анализ явления вспучивания в процессах высокотемпературных отжигов при 1693 и 1743 К природных монокристаллов алмаза, предварительно подвергнутых имплантации ионами водорода при энергии 350 keV и дозе $12 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. По критерию Гриффитса рассчитаны также параметры вспучивания и при более низких дозах имплантации ионов водорода $6 \cdot 10^{16}$ и $10 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При таких уменьшенных дозах имплантации происходят те же процессы вспучивания, что и при дозе $12 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Однако число лопающихся пузырей при повторном отжиге значительно меньше, тогда как возрастает число пузырей, вспучивание которых при повторном отжиге увеличивается.

Выражаю благодарность Е.В. Заведееву, Р.А. Хмельницкому и А.В. Хомичу за предоставление мне результатов полученных ими измерений для обработки и публикации. Наши концепции различны. Они предпочли воспользоваться предложенным мной методом расчета по механической теории упругости в сочетании с объединенным газовым законом [12].

Список литературы

- [1] Gippius A.A., Khmel'nitsky R.A., Dravin V.A., Khomich A.V. // Diam. Rel. Mater. 2003. Vol. 12. P. 538.
- [2] Козловский В.В., Козлов В.Н., Ломасов В.Н. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 2. С. 129.
- [3] Novikov N., Dub S.N. // J. Hard. Mater. 1991. Vol. 2. P. 3–11.
- [4] Brookes E.J., Comins J.D., Daniel R.D., Erasmus R.M. // Diam. Rel. Mater. 2000. Vol. 9. P. 1115.
- [5] Палатник Л.С., Савицкий Б.А., Усенко М.Ю. и др. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 12. С. 3592.
- [6] Природные алмазы России. М.: Полярон, 1997. 304 с.
- [7] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
- [8] Фридель Ж. Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
- [9] Кузнецов Г.Ф., Ральченко В.Г., Варнин В.П. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 333.
- [10] Кузнецов Г.Ф. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 12. С. 45.
- [11] Кузнецов Г.Ф. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1979. Вып. 2 (127). С. 120.
- [12] Khmel'nitsky R.A., Zavedeev E.V., Khomich A.V., Gostkov A.V., Gippius A.A. // Vacuum. 2005. N 78. P. 273.