

## "ПОДПороГОВОЕ" ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ПРИРОДНОМ АЛМАЗЕ

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

Методом катодолюминесценции обнаружено возникновение вакансий в алмазе, подвергнутом облучению электронами с энергией меньшей чем пороговая энергия упругого смещения. Предполагается, что вакансии возникают в результате распада неустойчивых ионных конфигураций, включающих многократно ионизованные атомы переходных металлов.

Быстрые частицы могут создавать дефекты в твердых телах как при упругом взаимодействии с атомами решетки, так и при возбуждении электронной системы (ионизация глубоких оболочек атомов, создание электронно-дырочных пар, экситонов, плазмонов). Каждому из таких процессов дефектообразования соответствует определенная пороговая энергия частицы. Применительно к алмазоподобным полупроводникам "подпороговым" дефектообразованием по традиции называют возникновение дефектов под действием частиц с энергией меньшей чем необходимая для выбивания атома из узла ( $E_d$ ) [1, 2]. Несмотря на большое число работ, относящихся к дефектообразованию в этой области энергий, до сих пор не было убедительно показано, что при этом возникают именно компоненты пар Френкеля, т. е. вакансии и/или междоузельные атомы. Это связано с тем, что в большинстве работ исследовались макроскопические характеристики кристалла (например, проводимость), которые не могли дать сведений о природе возникающих дефектов. В настоящей работе методом катодолюминесценции (КЛ) впервые удалось получить прямое доказательство возникновения вакансий в алмазе, облученном электронами с энергией  $E = 6 \div 10$  кэВ (в алмазе  $E_d$  для электронов  $\sim 200$  кэВ [2]).

Облучение алмазов типа Па (безазотных) и Ia (концентрация азота  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$ ) и возбуждение КЛ производилось электронами с  $E$  от 0,2 до 10 кэВ при температуре  $T \approx 80$ К, а отжиг при температурах  $T \leq 1400^\circ\text{C}$ . Поскольку доза электронного облучения образца за время регистрации спектра ( $\sim 10^{15}$  см $^{-2}$ ) много меньше дозы, требуемой для введения дефектов ( $\gtrsim 10^{17}$  см $^{-2}$ ), то мы можем пренебречь дефектообразованием во время измерений.

В спектрах КЛ облученных алмазов, начиная с дозы  $\sim 10^{17}$  см $^{-2}$ , наблюдаются линии и полосы люминесценции, часть которых связана с известными в алмазе оптическими центрами (рис. 1). Линия 741 нм и полосы  $A_s$  ( $\lambda_{max} \sim 500$  нм) и  $B_s$  ( $\lambda_{max} \sim 580$  нм) появляются сразу после облучения, линия 491 нм – после нагрева до комнатной температуры, линии, связанные с азотными центрами (389, 575, 496, 503 нм) – после отжига при  $T \gtrsim 500 - 600^\circ\text{C}$ . Можно считать установленным, что линия 741 нм, обнаруженная нами в любых алмазах, связана с вакансией (так называемый центр GR1), а линия 503 нм, наблюдаемая только в азотсодержащих алмазах, – со сложным дефектом, включающим два соседних замещающих атома азота (так называемая A-форма) и две вакансии [3 – 5]. Появление этих линий позволяет утверждать, что в алмазе, об-

лученном электронами с энергией много меньшей  $E_d$ , действительно возникают вакансии.

Зависимость интенсивности всех индуцированных облучением линий от дозы характеризуется явно выраженным насыщением (рис. 2).

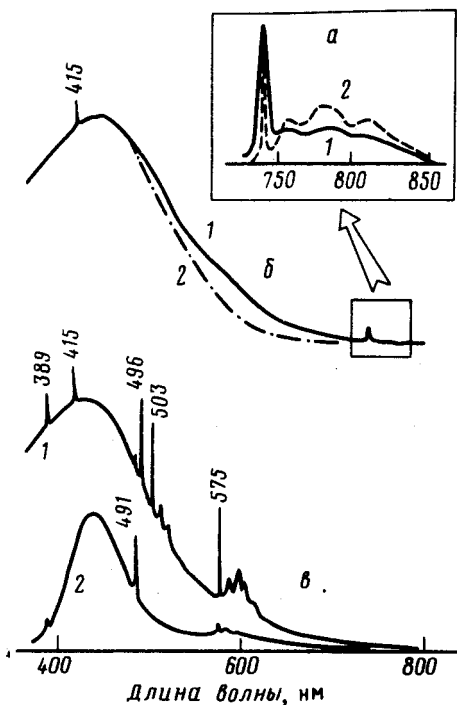


Рис. 1. *а* – Спектры КЛ центра 741 нм (GR1), созданного в алмазе облучением электронами с энергией 10 кэВ (1) и ионами  $H^+$  с энергией 100 кэВ (2); *б* – спектры КЛ алмаза типа Ia до (2) и после (1) облучения электронами с энергией 10 кэВ; *в* – спектры КЛ алмазов типа Ia (1) и типа IIa (2) после облучения электронами с энергией 10 кэВ и последующего отжига при  $T=800^\circ C$

Интенсивность линий сильно меняется от образца к образцу при одинаковых дозах. Это указывает на то, что образование вакансий происходит с участием некоторой примеси. Далее, зависимость интенсивности линий (при одинаковой дозе) от энергии электронов имеет четко выраженный порог при  $6+7$  кэВ (рис. 3). Наличие порога в этой области энергий характерно для ионизационного механизма дефектообразования [6], когда в результате ионизации глубокой оболочки атома и последующего оже-процесса возникает неустойчивая конфигурация ионов, распадающаяся на дефекты. В кристаллах германия [7] последняя состоит из многократно ионизованного атома Ge и однократно ионизованного донора. В алмазе происходит ионизация не атома основной решетки, а примеси, причем довольно тяжелой, так как энергия ионизации К-оболочки атома C или N существенно меньше, чем найденная величина порога (рис.3). Поскольку последняя близка к энергии ионизации К-оболочки переходных элементов Mn, Co, Fe ( $\sim 6,5$  кэВ), как правило присутствующих в алмазе, то естественно предположить, что именно эти примеси участвуют в процессе дефектообразования (косвенным подтверждением этого служит усиление линии 491 нм в кристаллах, содержащих имплантированные атомы Fe). Вторым партнером в неустойчивой ионной конфигурации по-видимому не может быть ионизованный атом углерода, поскольку это означало бы появление рядом с многократно заряженным ионом дырки (свободного носителя),

время делокализации которой благодаря высокой подвижности много меньше чем время, необходимое для смещения атома. Вероятно таким партнером является некий ионизованный донор, находящийся вблизи атома переходного металла. Таким образом для "подпорогового" дефектообразования, обнаруженного в наших экспериментах, требуется участие более одного примесного атома. При образовании азотных центров необходимо, чтобы вакансии возникали рядом с атомами азота или их комплексами; поскольку температура  $\sim 600^\circ\text{C}$  недостаточна для активации движения вакансии [3].

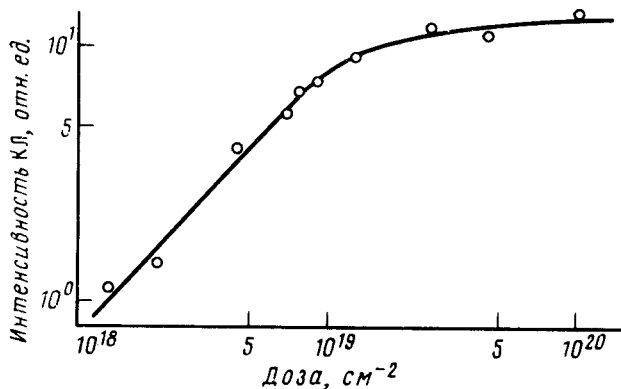


Рис. 2. Зависимость интенсивности КЛ линии 741 нм (GR1) от дозы облучения электронами с энергией 10 кэВ

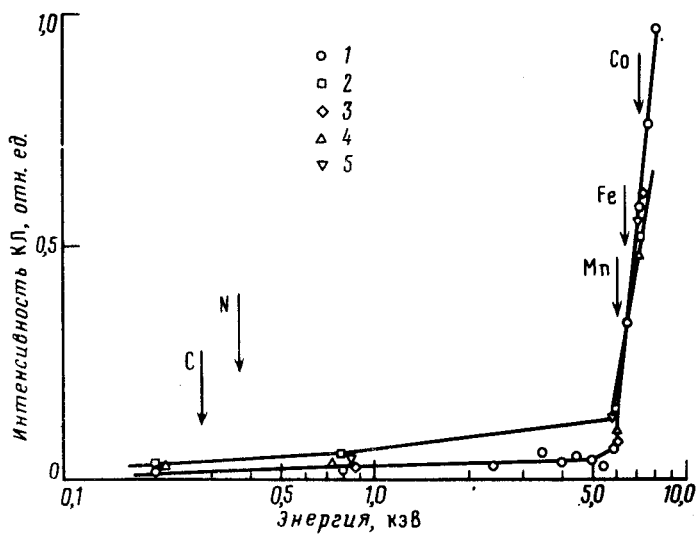


Рис. 3. Зависимость интенсивности КЛ центров 741 (1), 491 (2), 575 (3), 503 и 496 (4), 389 (5) нм от энергии электронов (алмаз типа Ia, доза облучения  $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ). Стрелками обозначены энергии ионизации К-оболочек некоторых элементов

Линии люминесценции вакансионных центров 741, 503, 496 нм, созданных электронами с энергией  $E < E_d$ , шире чем в случае облучения электронами с  $E > E_d$  (рис. 1). Это связано, по-видимому, с воздействием на вакансии как переходных металлов, так и ближайших междоузельных атомов. Аналогично объясняется уширение линии 741 нм, наблюдаемое при низкотемпературном облучении электронами с  $E > E_d$  [3].

Отметим, что это уширение исчезало после отжига при  $T \gtrsim 500^\circ\text{C}$ , т. е. при температуре близкой к той, когда происходит отжиг центров GR1, созданных подпороговым облучением. По-видимому при этих температурах происходит рекомбинация вакансий с ближайшим междоузельным атомом.

Авторы выражают благодарность В.В.Краснопевцеву и Е.А.Коноровой за ценные замечания при обсуждении.

Физический институт им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
20 декабря 1979 г.

### Литература

- [1] V.S.Vavilov, A.E.Kiv, O.R.Niyazova. Phys. Stat. Sol. (a), 32, 11, 1975.
- [2] D.W.Palmer. Inst. Phys. Conf. Ser. No 31, Chapter 1, 144, 1977.
- [3] C.D.Clark, E.W.J.Mitchell. Inst. Phys. Conf. Ser. No 31, Chapter 1, 45, 1977.
- [4] Е.В.Соболев. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по широкозонным полупроводникам, 20, Ленинград, 1979 г.
- [5] А.А.Гиппиус, В.С.Вавилов, А.М.Зайцев, В.В.Ушаков, Труды II Советско-американского семинара по ионной имплантации, Пущино, 1979 г.
- [6] В.Г.Карпов, М.И.Клингер. ФТП, 12, 1887, 1978.
- [7] Н.А.Витовский, М.И.Клингер, Т.В.Машовец, Д.Мустафакулов, С.М.Рывкин. ФТП, 13, 925, 1979.