

ПАРАМАГНИТНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА И ПАССИВИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ВОДОРОДА КРИСТАЛЛАХ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

О.Н. Поклонская, Н.М. Лапчук

Белорусский государственный университет, 220030 г. Минск, пр. Независимости 4, тел. 2095110, poklonski@bsu.by

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы природные алмазы, имплантированные ионами ксенона (энергия 500 кэВ, дозы 10^{13} – $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$). Имплантированные дозой $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ алмазы в течение 15 мин при температуре 200 °С обрабатывались в водородной плазме (200 эВ, 25 мкА/см 2). В спектре ЭПР гидрогенизированных алмазов обнаружена новая линия с фактором спектроскопического расщепления $g \approx 2.9$ и шириной ≈ 16 мТл.

Введение

В работах [1, 2] методами фотолюминесценции показано, что атомы инертных газов (гелий, неон, аргон, криптон) образуют химическую связь в кристаллах кремния и алмаза. При "сжатии" кристаллической матрицей примесного атома происходит обобществление электронов, принадлежащих атомам инертных газов, с валентными электронами атомов матрицы и образование перекрывающихся атомных орбиталей. В условиях кристаллического окружения создаются условия для деформации внешних электронных оболочек и пространственного перераспределения электронной плотности в комплексах атом(ы) инертных газов – атомы и точечные дефекты матрицы, что и приводит к появлению химической связи.

В последние годы актуальными являются исследования гидрогенизированных полупроводниковых материалов, что обусловлено возможностью с помощью водорода управлять электрической и магнитной активностью содержащихся в них примесных атомов и собственных дефектов структуры [3].

Цель работы — исследование влияния обработки в плазме водорода на парамагнитные центры аморфизованного имплантацией ионов ксенона природного алмаза.

Методика эксперимента

Регистрация спектров ЭПР осуществлялась на спектрометре «RadioPAN» SE/X-2543 в X-диапазоне при включенной автоподстройке частоты СВЧ-генератора (клизотрона) по частоте резонатора H_{102} . Поляризирующее магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц; амплитуда модуляции — 0.1 мТл, чувствительность спектрометра $3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовался сигнал ЭПР рубина ($Al_2O_3:Cr$), размещенного на стенке резонатора. (Амплитуда магнитной компоненты СВЧ-излучения B_1 определялась при помощи эталонного образца свободного радикала, дифенилпикрилгидразила (ДФПГ).) Спектры ЭПР регистрировались при нормальных условиях (комнатная температура, на воздухе, в темноте) в фазе с модуляцией магнитного поля.

Исследовались природные алмазы, имплантированные ксеноном (энергия иона 500 кэВ) различными дозами: $\Phi = 10^{13}$ см $^{-2}$, $3 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$,

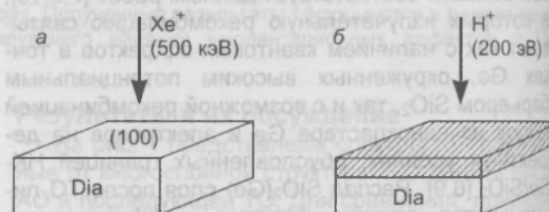


Рис. 1. а — Схема имплантации ионов ксенона в монокристалл алмаза. б — Обработка (гидрогенизация/пассивация) имплантированного ($5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$) алмаза в водородной плазме.

$5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$; $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Размеры образцов составляли примерно $2 \times 2 \times 1$ мм 3 ; плоскость имплантации (100) (см. рис. 1а).

Имплантация алмазов ионами He^+ проводилась в Университете им. Фридриха Шиллера, г. Йена, ФРГ. Температура образцов при имплантации не превышала 30 °С.

Алмазы, имплантированные дозой $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, подвергались при температуре 200 °С обработке в плазме водорода (200 эВ, 25 мкА/см 2) в течение 15 минут (см. рис. 1б).

Спектры ЭПР

В исходных кристаллах природного алмаза сигналы ЭПР не наблюдались. В имплантированных ионами ксенона алмазах регистрировалась изотропная синглетная линия (рис. 2а), параметры которой менялись в зависимости от дозы ионов. Регистрируемая линия принадлежит парамагнитным центрам, обусловленным оборванными

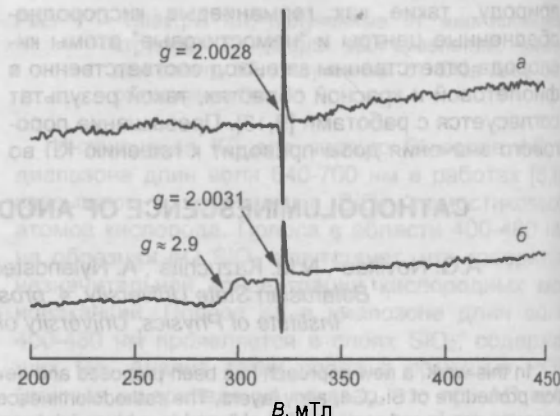


Рис. 2. Спектры ЭПР имплантированного ксеноном ($5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$) алмаза до (а) и после (б) пассивации в водородной плазме.

ми С–С-связями. Согласно [4] этот парамагнитный центр (неспаренный электрон) условно обозначается как S1 и ему сопоставляется положительно заряженная вакансия атома углерода в кристаллической решетке алмаза.

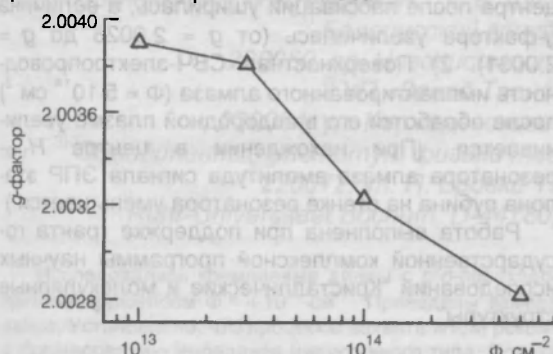


Рис. 3. Изменение g -фактора S1-центра при увеличении дозы имплантируемых в алмаз ионов ксенона.

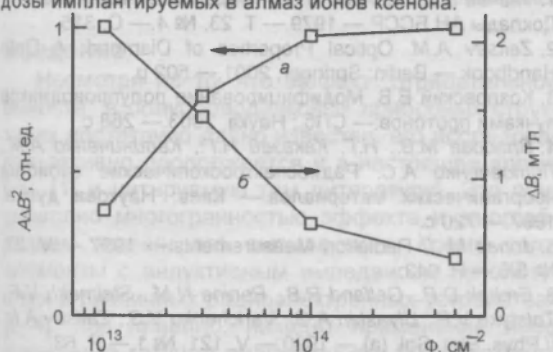


Рис. 4. а — Накопление парамагнитных S1-центров в алмазе при имплантации ксенона. б — Зависимость ширины линии ΔB от дозы Φ ионов Xe^+ .

Зависимость g -фактора S1-центра от дозы имплантированных ионов приведена на рис. 3. Изменение g -фактора от 2.0039 (при дозе $\Phi = 10^{13} \text{ см}^{-2}$) до 2.0028 ($\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) свидетельствует о постепенном накоплении точечных дефектов и образовании аморфного слоя алмаза только при дозе ионов ксенона $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Приближенные значения g -фактора S1-центра к значению g -фактора свободного электрона ($g = 2.0023$), которое наблюдается с увеличением дозы ионов, также свидетельствует об образовании однородно разупорядоченного слоя, где основной примесью являются атомы ксенона.

Накопление парамагнитных центров при увеличении дозы ионов ксенона представлено на рис. 4а. (Число неспаренных спинов пропорционально произведению амплитуды A сигнала ЭПР на квадрат его ширины ΔB .) Видно, что число нескомпенсированных спинов (S1-центров) возрастает и выходит на насыщение, начиная с дозы 10^{14} см^{-2} . При этом ширина линии ΔB уменьшается, от 2.1 мТл при дозе 10^{13} см^{-2} до 0.42 мТл при дозе $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4б).

Увеличение дозы имплантации ионов Xe^+ в алмаз приводит к росту концентрации дефектов кристаллической решетки, в том числе и парамагнитных. Это, в свою очередь, должно привести к обменному взаимодействию между неспаренными электронными спинами. (Сильное об-

менное взаимодействие, приводящее к сужению резонансной линии, наблюдается для однородной спиновой системы [5].)

С целью установления природы дефектов, образующих разупорядоченную область в про-

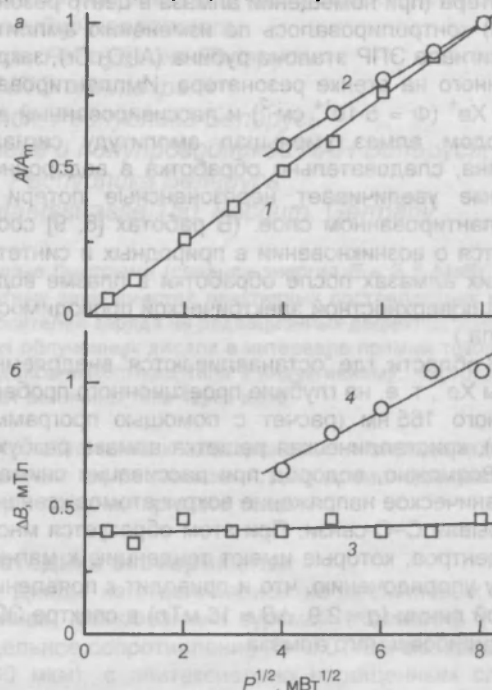


Рис. 5. а — Зависимость амплитуды A сигнала электронного парамагнитного резонанса S1-центра (нормированной на максимальное значение A_m) от мощности СВЧ-излучения P в резонаторе для имплантированного ксеноном ($5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) алмаза до (1) и после (2) обработки в водородной плазме. б — Зависимость для S1-центра ширины линии ΔB сигнала ЭПР от мощности СВЧ-излучения P до (3) и после (4) пассивации.

цессе их накопления в алмазе при имплантации ионами ксенона, использовалась пассивация этих дефектов водородом. Для этого алмаз, имплантированный дозой ионов $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, обрабатывался в плазме водорода (200 эВ, 25 мкА/см^2) в течение 15 минут при температуре 200°C . Регистрация спектров ЭПР до и после пассивации водородом имплантированного ксеноном природного кристалла алмаза показала (рис. 2), что линия S1-центра ($g = 2.0028$) после пассивации уширилась, амплитуда сигнала уменьшилась, а величина g -фактора увеличилась ($g = 2.0031$). Дополнительно в спектре ЭПР появилась новая линия ($g \approx 2.9$) с шириной $\Delta B \approx 16 \text{ мТл}$ (рис. 2б).

Здесь заметим, что если бы водород только пассивировал оборванные С–С-связи (S1-центры), образовавшиеся после имплантации Xe^+ в алмаз, то следовало бы ожидать (для однородно распределенных однотипных дефектов в аморфном слое) уменьшение ширины линии и одновременное уменьшение амплитуды регистрируемого сигнала [6].

Характер изменения амплитуды (рис. 5а) и ширины линии (рис. 5б) при увеличении СВЧ-мощности $P \propto B_1$ в H_{102} -резонаторе для имплантированного Xe^+ алмаза ($\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) до и после пассивации в водородной плазме, показы-

вает, что наряду с оборванными С—С-связями, возможно, в ЭПР проявляются и дефекты, содержащие водород [7].

Изменение нагруженной добротности H_{102} -резонатора (при помещении алмаза в центр резонатора) контролировалось по изменению амплитуды сигнала ЭПР эталона рубина ($Al_2O_3:Cr$), закрепленного на стенке резонатора. Имплантированный He^+ ($\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и пассивированный водородом алмаз уменьшал амплитуду сигнала рубина, следовательно обработка в водородной плазме увеличивает нерезонансные потери в имплантированном слое. (В работах [8, 9] сообщается о возникновении в природных и синтетических алмазах после обработки в плазме водорода поверхностной электрической проводимости p -типа.)

В области, где "останавливаются" внедряемые ионы He^+ , т. е. на глубине проекционного пробега, равного 165 нм (расчет с помощью программы Trim), кристаллическая решетка алмаза разбухает. Возможно, водород при пассивации снимает механическое напряжение вокруг атомов ксенона, разрывая С—С-связи. При этом образуется много S1-центров, которые имеют тенденцию к магнитному упорядочению, что и приводит к появлению новой линии ($g \approx 2.9$, $\Delta B \approx 16 \text{ мТл}$) в спектре ЭПР пассивированного алмаза.

Заключение

Изучено накопление парамагнитных дефектов при имплантировании ионами ксенона (500 кэВ) природных алмазов. Установлено, что образование сплошного аморфного слоя в алмазе происходит только при дозе $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Параметры регистрируемой линии ЭПР соответствуют парамагнитным центрам S1 (неспаренный электрон, локализованный на оборванной углеродной связи): $g = 2.0028$, $\Delta B = 0.42 \text{ мТл}$.

Экспериментально показано, что: 1) Пассивация водородом аморфизованного имплантацией слоя алмаза приводит к появлению новой линии ЭПР ($g \approx 2.9$, $\Delta B \approx 16 \text{ мТл}$). При этом линия S1-центра после пассивации уширилась, а величина g -фактора увеличилась (от $g = 2.0028$ до $g = 2.0031$). 2) Поверхностная СВЧ-электропроводность имплантированного алмаза ($\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) после обработки его в водородной плазме увеличивается. (При нахождении в центре H_{102} -резонатора алмаза амплитуда сигнала ЭПР эталона рубина на стенке резонатора уменьшается.)

Работа выполнена при поддержке гранта государственной комплексной программы научных исследований "Кристаллические и молекулярные структуры".

Список литературы

1. Ткачев В.Д., Минаев Н.С., Мудрый А.В., Шрёдель К. // Доклады АН БССР.— 1979.— Т. 23, № 4.— С. 315.
2. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook.— Berlin: Springer, 2001.— 502 p.
3. Козловский В.В. Модифицирование полупроводников пучками протонов.— СПб.: Наука, 2003.— 268 с.
4. Власова М.В., Н.Г. Каказей Н.Г., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов — Киев: Наукова думка, 1987.— 720 с.
5. Jonas M. // Radiation Measurements.— 1997.— V. 27, № 5/6.— P. 943.
6. Erchak D.P., Gelfand R.B., Penina N.M., Stelmakh V.F., Tolstykh V.P., Ulyashin A.G., Varichenko V.S., Zaitsev A.M. // Phys. Stat. Sol. (a).— 1990.— V. 121, № 1.— P. 63.
7. Zhou X., Watkins G.D., McNamara Rutledge K.M., Messmer R.P., Chawla S. // Phys. Rev. B.— 1996.— V. 54, № 11.— P. 7881.
8. Ristein J., Riedel M., Maier F., Mantel B.F., Stammler M., Ley L. // J. Phys.: Condens. Matter — 2001.— V. 13, № 40.— P. 8979.
9. Williams O.A., Jackman R.B. // Semicond. Sci. Technol.— 2003.— V. 18, № 3.— P. S34.

PARAMAGNETIC DEFECTS IN NATURAL DIAMONDS IMPLANTED WITH XENON IONS AND PASSIVATED IN HYDROGEN PLASMA

O.N. Poklonskaya, N.M. Lapchuk

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4. Minsk. 220030 Republic of Belarus

Phone: 209-51-10. E-mail: poklonski@bsu.by

Natural diamonds implanted with xenon ions (energy of 500 keV, doses of 10^{13} – $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) have been investigated by electron spin resonance (ESR) technique. The diamond implanted with dose of $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ were treated during 15 min at the temperature 200 °C with hydrogen plasma (200 eV, 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). A new line was found in ESR spectrum of hydrogenated diamonds with spectroscopic splitting factor $g \approx 2.9$ and width $\approx 16 \text{ mT}$.