

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-180

P14-95-180

В.С.Вариченко¹, А.Ю.Дидык,
В.А.Мartiнович¹, А.З.Филипп¹

ЭПР И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ, ОБЛУЧЕННОМ
ИОНАМИ НИКЕЛЯ С ЭНЕРГИЕЙ 335 МэВ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия

1995

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнергетичная ионная имплантация приводит к созданию в объеме твердых тел сложной многослойной дефектно-примесной структуры [1-4]. Характерной особенностью такой структуры является формирование в облучаемом материале, помимо точечных дефектов, характерных для ионной имплантации с обычными энергиями или электронного облучения, квазиодномерных трекоподобных макродефектов. Предложенные модели трека представляют его как узкий протяженный макродефект, ориентированный вдоль направления облучения и состоящий из поливакансионного шнура, окруженного плотной оболочкой выброшенных из трека атомов, находящихся преимущественно в междоузельных положениях [4,5].

Большой интерес представляет изучение треков, сформированных ионным облучением, в алмазе - перспективном материале для микроэлектроники. Ожидается, что электронные свойства треков в алмазе могут изменяться в широком диапазоне благодаря возможности превращения кристаллической решетки алмаза при облучении в целый ряд углеродных структур с нететраэдрическими конфигурациями атомов.

Цель настоящей работы заключалась в изучении процессов дефектообразования в алмазе, подвергнутом облучению ионами никеля с энергией 335 МэВ.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы природного алмаза типа Ia (концентрация азота около 10^{19} см⁻³) были имплантированы ионами Ni с энергией 335 МэВ в интервале флюенсов от $5 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{14}$ см⁻². Температура, контролируемая с помощью термомпары, в течение имплантации не превышала 300 К. Высокотемпературный отжиг облученных образцов проводился в графитовом контейнере в вакууме 10^{-4} Па. ЭПР-исследования выполнялись на спектрометре "VARIAN" в X-диапазоне. Сигнал от ионов Ci^{3+} эталонного образца рубина, размещенного в резонаторе, использовался для контроля добротности и для калибровки амплитуды магнитной составляющей поля СВЧ. Для измерения абсолютной концентрации спинов в исследуемых образцах использовался угольный эталон.

Катодоллюминесценция (КЛ) алмаза возбуждалась пучком электронов с энергией 12 кэВ и плотностью тока 6 мкА/мм² при температуре 80 К и регистрировалась в спектральном диапазоне 300 - 800 нм.

Распределение концентрации парамагнитных центров (ПЦ) и радиационных дефектов в КЛ по глубине облученного слоя получено послойным удалением алмаза с помощью ионного травления (Ar, 5 кэВ).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

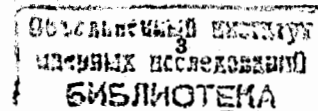
Высокоэнергетичное ионное облучение образцов алмаза приводит к появлению слабоанизотропных парамагнитных центров, имеющих характерные синглетные резонансные линии с g-фактором, близким к 2,0027, и ряда сильноанизотропных линий (рис.1а). Проведенные ранее исследования алмаза, подвергнутого высокоэнергетичному ионному облучению, позволили сделать вывод, что такие синглетные линии свидетельствуют о наличии квазиодномерных трекообразных структур в облученном слое [6]. Сильноанизотропные узкие линии обусловлены появлением в решетке алмаза радиационных точеч-

ных дефектов. При флюенсах $5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{13}$ см⁻² наблюдаемые слабоанизотропные ПЦ имеют в спектрах ЭПР две линии (узкую и широкую), каждая из которых характеризуется анизотропными интенсивностью, шириной линии и степенью асимметрии A/B, где A и B - амплитуды высоко- и низкополевой части синглетной линии спектра ЭПР (рис.1б). Изучение угловой зависимости параметра A/B свидетельствует о появлении в облученном слое определенного направления, совпадающего с направлением имплантации, как и в случае имплантации ионами Ne и Cu с энергией 1 МэВ/а.е.м. [6].

После облучения флюенсом $5 \cdot 10^{14}$ см⁻² наблюдалась только одна узкая синглетная линия с почти изотропной шириной. Анализ дозовых зависимостей интенсивности доминирующей синглетной линии и степени асимметрии A/B позволил предположить, что практически при самой высокой дозе вследствие увеличения плотности треков уже происходит их перекрытие и частичное разрушение. В процессе этого вдоль пути иона образуются непрерывные модифицированные кристаллические структуры с нететраэдрической упаковкой атомов. Формирование таких структур может быть объяснено следующим образом. Высокоэнергетичный ион при своем торможении в кристаллической решетке алмаза, теряя энергию, приводит к нарушению тетраэдрической межатомной конфигурации. В тоже время электронные энергетические потери иона обуславливают и наличие обратных дефектообразующих процессов: рекристаллизацию и самоотжиг. Так, проведенные оценки температуры в области трека в процессе высокоэнергетичного облучения алмаза ионами Ar, Kr, Xe [7] показывают, что она может достигать величин 3900, 6300 и 8000 К соответственно. Причем в процессе остывания области трека в ней происходит рекристаллизация с образованием модифицированной структуры, состоящей из атомов углерода. В процессе рекристаллизации атомы кристаллической решетки связываются между собой в определенной последовательности, образуя конфигурации, подобные углеродным цепочкам карбидов, или формируя сложные структурные образования, например, фуллерены [8,9].

Исследования поведения ширины синглетных линий ЭПР при отжиге показали немонотонный характер ее изменения с ростом температуры (рис.2). В интервале температур 650-700 °С ширина линии возрастает от 5,3 до 7,7 Гс и затем уменьшается до 3,3 Гс в области температур 750-850 °С. Такое поведение ширины линии является доказательством того, что соответствующие ПЦ обусловлены квазичастицами, например, типа солитонов. Для обычных ПЦ, имеющих глубокие уровни в запрещенной зоне и содержащих оборванные связи (например, центр Si-G8 в кремнии [10]), такое поведение ширины линии невозможно. Для центров, содержащих оборванные связи, изменение ширины линии при отжиге незначительно и не может быть немонотонным в любом случае. С другой стороны, парамагнитные квазичастицы, имеющие также глубокие уровни в запрещенной зоне, обладают более широким распределением волновой функции (для топологических солитонов в полиацетилене, например, волновая функция охватывает до 45 атомов углерода [11]). Кроме того, квазичастицы являются подвижными в пределах распределения волновой функции. Это определяет их высокую чувствительность к структурным перестройкам трекоподобных областей, вызываемых, вероятно, активацией движения вакансий при отжиге.

Таким образом, принимая во внимание выше сказанное и учитывая данные по исследованию кинетики насыщения и спиновой динамики синглетной линии, результаты которых будут опубликованы позже, можно сделать вывод, что узкая синглетная линия



в спектрах ЭПР обусловлена резонансным поглощением на подвижных квазичастицах, предположительно солитонах, в тетраэдрических квазидодекаэдрических модифицированных структурах, а широкая линия является, вероятно, характеристикой индивидуальных треков.

В спектрах КЛ после облучения ионами никеля присутствует характерная для алмаза широкая А-полоса с максимумом на длине волны 450 нм [12]. Изохронный отжиг образца, облученного до флюенса $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, обуславливает появление в спектрах КЛ различных оптических центров (рис.3). Наиболее заметные изменения в спектре наблюдаются после нагрева образца свыше 600°C , когда значительно возрастает интенсивность А-полосы (очевидно, в результате отжига части дефектов, ответственных за безызлучательную рекомбинацию). В диапазоне температур $600\text{--}700^\circ\text{C}$ появляются азотсодержащие центры с длинами волн бесфонных линий 575; 503,2; 389 и 638 нм [13]. Необходимо отметить, что азотсодержащий центр НЗ с длиной волны бесфонной линии 503,2 нм появляется в спектре катодолюминесценции алмаза после отжига при температуре на $500\text{--}600^\circ\text{C}$ ниже той, которая необходима для появления этого центра в спектрах безазотных алмазов типа Па после имплантации ионами азота [14]. Вероятно, это связано с тем, что пары атомов азота, содержащиеся в исходном образце типа Ia, облегчают процесс образования после облучения и отжига такого сложного азотсодержащего дефекта, каким является центр НЗ. После отжига свыше 900°C исчезает центр 389 нм, что хорошо согласуется с представлениями о его междоузельной природе и, соответственно, о высокой подвижности этого дефекта [15]. Увеличение температур отжига свыше 1000°C приводит к появлению в спектре КЛ новых центров 717 и 707 нм. Причем, если первый из них появляется раньше, то второй, возникая после отжига при более высоких температурах, вскоре становится более интенсивным. Это говорит о том, что две данные близко расположенные линии не обусловлены переходами между разными уровнями одного и того же центра, а относятся, вероятно, к разным центрам. В интервале температур $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ происходит уменьшение интенсивности многих центров. Одновременно с этим резко уменьшается фактор Дебая-Валлера для них, что свидетельствует об усилении электрон-фононного взаимодействия. Дальнейший отжиг вплоть до 1400°C приводит к росту интенсивности практически всех центров. Поскольку интенсивность А-полосы при этом изменяется незначительно и, вероятно, число каналов безызлучательной рекомбинации остается на прежнем уровне, то можно, видимо, говорить об увеличении концентрации центров люминесценции.

С целью изучения структуры ионно-облученного слоя изучалось распределение по глубине интенсивности различных оптических центров, появляющихся в облученном алмазе после отжига при 1400°C (рис.4). Видно, что в пространственном распределении концентрации всех центров КЛ наблюдается сильное ее уменьшение в слое между 20 и 28 мкм. Причем минимум концентрации находится на глубине 27,7 мкм, что соответствует максимуму ядерного торможения и наличию здесь большого количества каналов безызлучательной рекомбинации. Интересно отметить, что центр 638 нм [16] присутствует только в слое, где доминирует электронное торможение, которое, очевидно, оказывает определяющую роль на его появление. Центр с длиной волны бесфонной линии 415 нм, также как А-полоса, имеет очень малую интенсивность во всем облученном слое. Однако их интенсивность резко возрастает после удаления нарушенного слоя и достигает значения, характерного для необлученного кристалла алмаза. Это опреде-

ляется тем, что время жизни неравновесных носителей заряда в облученной области не восстанавливается до исходного уровня даже при температуре отжига 1400°C .

Сравнивая распределение концентрации А-полосы по глубине облученного слоя в отожженном и неотожженном после ионной имплантации образцах, можно отметить, что дальняя граница дефектного слоя не смещается после высокотемпературной обработки и находится на глубине 28 мкм. Это свидетельствует об отсутствии интенсивного радиационного воздействия и, следовательно, низкой степени дефектности кристаллической решетки алмаза в области, падающей глубже области максимального дефектообразования. В пользу такого заключения говорит также то, что в этом слое полностью восстанавливается интенсивность центра 415 нм. Тем не менее на глубине, превышающей 28 мкм, наблюдается резкое увеличение концентрации центров 503,2; 575; 707 и 717 нм. Так, например, центр 503,2 нм присутствует до глубины 35 мкм, что на 7 мкм глубже дальней от поверхности границы радиационно-нарушенного слоя. Это не может быть обусловлено искусственным уширением профиля, связанным с особенностями применяемой методики послышного травления облученных образцов, например, с неоднородностью травления. В этом случае концентрация всех центров КЛ должна была бы медленно уменьшаться вглубь образца. Однако в нашем случае, как видно из рис.4, наблюдается резкое уменьшение концентрации этих центров.

Данный эффект может быть объяснен при использовании модели трекового каналирования, которая была предложена в работе [17]. При трековом каналировании некоторая часть имплантируемых атомов попадает в треки, уже созданные предыдущими ионами, что и обеспечивает их более глубокое проникновение в облучаемую подложку. В качестве альтернативного варианта объяснения появления центров КЛ на таких глубинах может служить диффузионное проникновение как отдельных вакансий, так и дефектов за пределы области максимального дефектообразования. Очевидно, что это может иметь место в условиях высокого уровня ионизации и локального нагрева кристаллической решетки. К сожалению, сделать однозначный выбор в пользу одного из двух этих вариантов не представляется возможным, поскольку люминесценция центра, содержащего имплантированный никель, не наблюдалась.

В данной работе также было изучено пространственное распределение изменения ширины синглетной линии ПЦ ионно-модифицированных структур по глубине облученного слоя в алмазе, отожженном до 1400°C . Поскольку изменение ширины линии чувствительно к взаимодействию ПЦ [6], то оно соответствует и изменению концентрации ПЦ. Следовательно, изучение профиля распределения ширины линии в данном случае является методом для изучения распределения концентрации ПЦ по глубине облученного слоя. Максимум плотности этих модифицированных структур, образованных в процессе облучения и последующего отжига, находится на глубине 27,7 мкм (рис.5). Это совпадает с теоретическим расчетом величины R_p (TRIM-90) и соответствует области максимального дефектообразования в профиле центров КЛ. Однако значение разброса проективных пробегов, полученное из данного распределения, равняется 4,8 мкм, что значительно превосходит теоретический расчет (1,38 мкм). Видно также, что профиль распределения концентрации ПЦ асимметричен и имеет два "хвоста", один из которых распространяется на глубину кристалла до 50 мкм, а другой - к поверхности. Эти особенности можно объяснить, приняв в расчет эффекты ионного каналирования по трекам, флуктуациями зарядового состояния иона [17,18] и остановки части

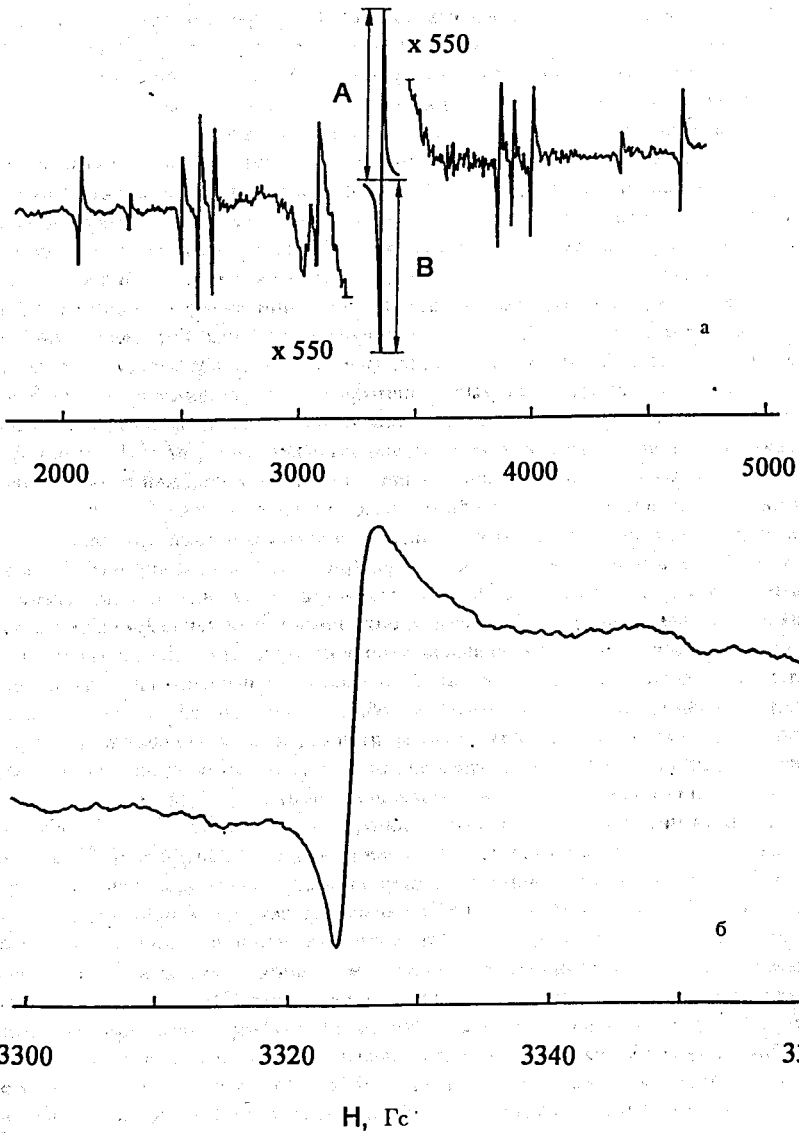


Рис.1. Часть спектра ЭПР алмаза, облученного ионами Ni с энергией 335 МэВ: а) флюенс $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, частота СВЧ-поля — 9390,05 МГц, частота модуляции — 25 кГц, магнитное поле H_0 параллельно плоскости образца [110]; б) флюенс $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, частота СВЧ-поля — 9317611 МГц, частота модуляции — 100 кГц, магнитное поле H_0 перпендикулярно плоскости образца [100]

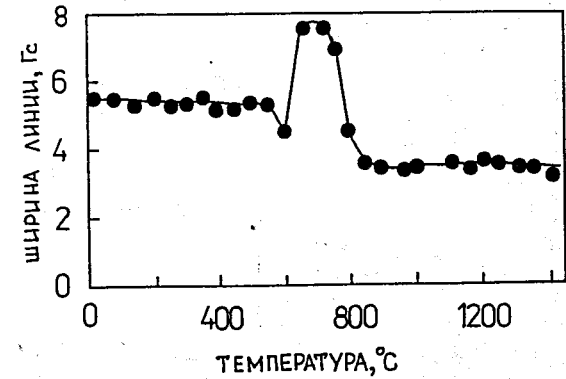


Рис.2. Зависимость ширины синглетной линии алмаза, имплантированного ионами Ni с энергией 335 МэВ, от температуры отжига

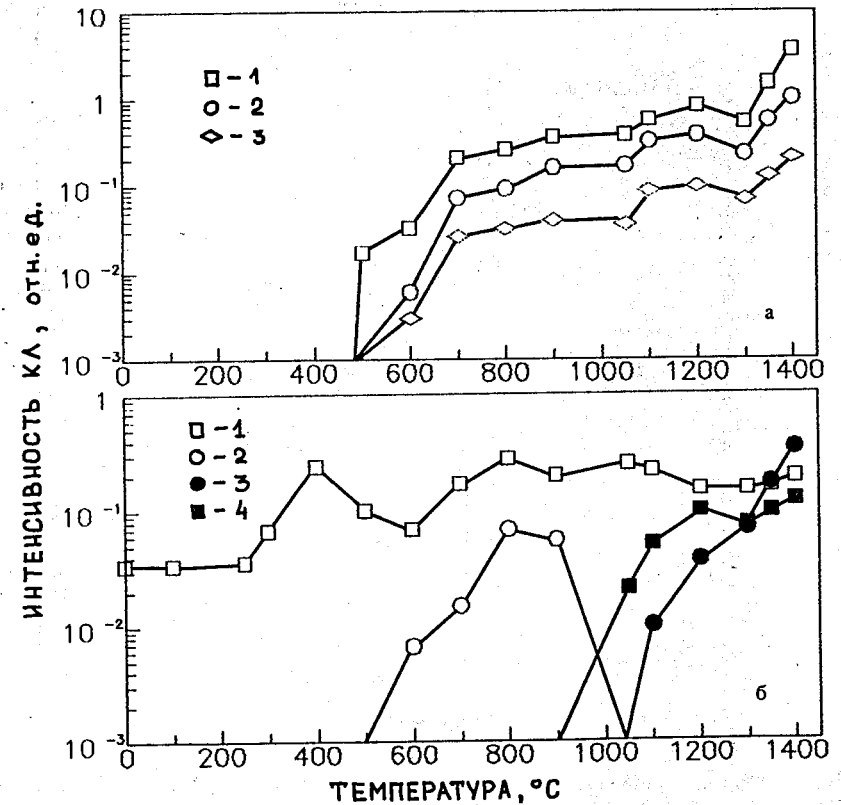


Рис.3. Зависимость интенсивности КЛ-центров в алмазе типа Ia, имплантированном ионами никеля с энергией 335 МэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, от температуры отжига: а) 1— 503,2 нм, 2— 575 нм, 3— 638 нм; б) 1—А-полоса, 2—389 нм, 3—707 нм, 4—717 нм

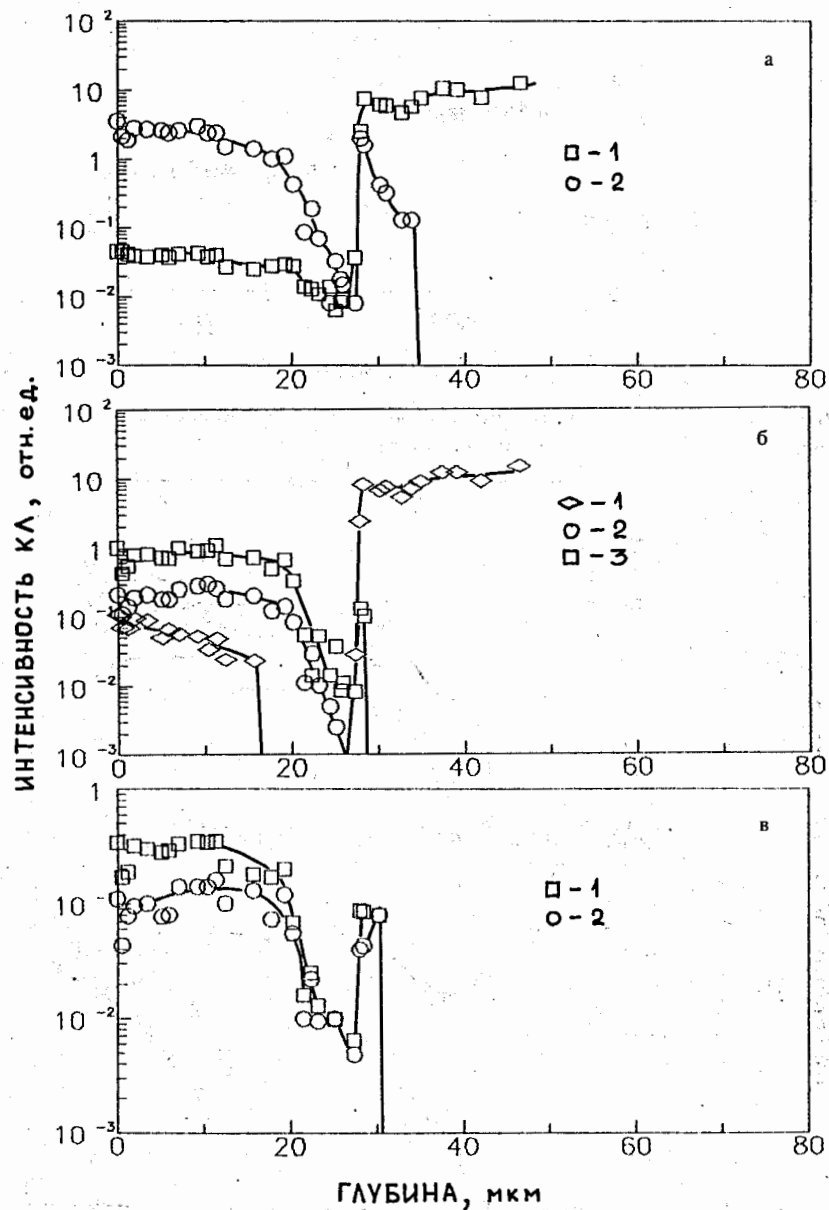


Рис.4. Распределение по глубине алмаза, имплантированного ионами Ni с энергией 335 МэВ при флюенсе $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и отожженного до температуры 1400 °С, интенсивности бесфонных линий центров КЛ: а) 1- 503,2 нм, 2- А-полоса; б) 1- 415 нм, 2- 638 нм, 3- 575 нм; в) 1- А-полоса, 2- 389 нм, 3- 707 нм, 4- 717 нм

ионов на пути своего торможения, обусловленной их упругими соударениями с атомами кристалла алмаза. Следует также иметь в виду возможное изменение формы профиля концентрации ПЦ из-за влияния треков на их перераспределение в процессе термической обработки.

4. ВЫВОДЫ

ЭПР-исследования монокристаллов алмаза, имплантированных ионами Ni с энергией 335 МэВ показали, что такое высокоэнергетичное ионное облучение приводит к формированию трекоподобных одномерных нететраэдрических структур.

При отжиге облученных образцов обнаружены существенные немономонные изменения ширины синглетной линии ЭПР. Эти особенности объясняются в рамках модели подвижных квазичастиц соответствующих ПЦ. Такая модель, в отличие от модели оборванных связей, позволяет объяснить изменения ширины линии как следствие высокой чувствительности параметров ПЦ к перестройке окружающих атомов (движение вакансий и т.д.) из-за большого распределения волновой функции квазичастиц и их движения вдоль всей длины модифицированной структуры.

Исследования облученной высокоэнергетичными ионами никеля области алмаза методами ЭПР и КЛ показали, что она представляет собой сложную многослойную дефектную структуру. Максимум профиля распределения ПЦ, соответствующих модифицированным структурам, совпадает с областью максимального дефектообразования в КЛ и соответствует вычисленному с помощью TRIM-90 максимуму потерь энергии на ядерное торможение. Наличие центров КЛ глубже области максимального дефектообразования, также как асимметрия профиля ПЦ в глубину кристалла, могут быть связаны с трековым каналированием. "Хвост" концентрации ПЦ к поверхности определяется остановкой части ионов на пути своего торможения, обусловленной их упругими соударениями с атомами кристалла алмаза.

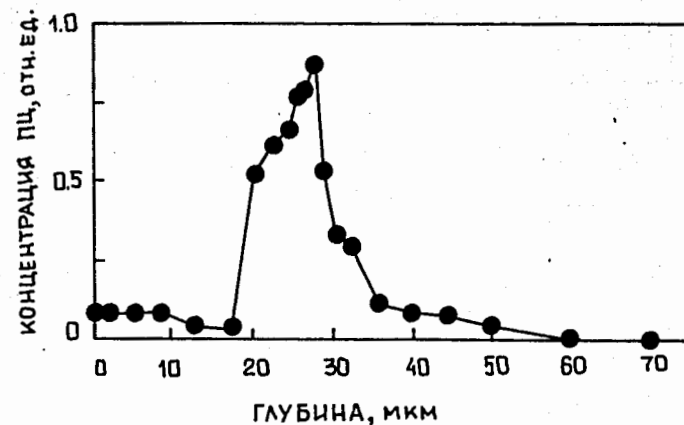


Рис.5. Пространственное распределение концентрации ПЦ модифицированных структур в алмазе, имплантированном при флюенсе $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и затем отожженном до температуры 1400 °С

ЛИТЕРАТУРА

1. В.С.Вариченко, А.Ю.Дидык, А.М.Зайцев и др. Препринт ОИЯИ Р14-88-44, Дубна, 1988.
2. V.S.Varichenko, A.M.Zaitsev, A.A.Melnikov et.al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B94, 1994, p.259.
3. V.S.Varichenko, A.M.Zaitsev, J.K.N.Lindner et.al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B94, 1994, p.240.
4. В.С.Вариченко, А.М.Зайцев, А.А.Мельников и др. Сверхтвердые материалы, N1, 1989, с.3.
5. R. Spohr. Ion Tracks and Microtechnology. Principles and Applications, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1990.
6. D.P.Erchak, V.G.Efimov, A.M.Zaitsev et.al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B69, 1992, p.443
7. A.Yu.Didyk, W.R.Fahrner, Th.Fries et.al. Preprint of the JINR E14-94-366, Dubna, 1994.
8. L.T. Chadderton, D. Fink, H.J. Moeckel et.al. Rad. Eff. and Def. in Solids, 127, 1993, p.163.
9. D.Fink, L.T.Chadderton, F.Hosoi et.al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B91, 1994, p.146.
10. G.D. Watkins, J.A. Corbett. Phys. Rev., 134A, 1964, p.1359.
11. M. Mehring, P. Hofer, H. Kass, A. Grupp. Europhys. Lett., 6, 1988, p.463.
12. N.Yamamoto, J.C.H.Spence, D.Fathy. Philos.Mag., 49, 1984, p.609.
13. А.М. Зайцев, А.А. Гиппиус, В.С. Вавилов. ФТП, 16, 1982, с.397.
14. V.S. Varichenko, A.M. Zaitsev, V.F. Stelmakh. Phys. Stat. Sol.(a), 95, 1986, p.K25.
15. A.T.Collins, S.C.Lawson. J.Phys.C., 1, 1989, p.6929.
16. G. Davies, M.F. Hamer. Proc.R.Soc., London, A348, 1976, p.285.
17. A.M.Zaitsev, S.A.Fedotov, A.A.Melnikov et al. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B82, 1993, p.421.
18. A.F.Burenkov, F.F.Komarov, S.A.Fedotov. Nucl.Instr.and Meth. in Phys. Res., B67, 1992, p.30.

Вариченко В.С. и др.

P14-95-180

ЭПР и катодолуминесценция дефектов в алмазе, облученном ионами никеля с энергией 335 МэВ

Методами ЭПР и катодолуминесценции изучено дефектообразование в природном алмазе, облученном ионами никеля с энергией 335 МэВ в интервале доз $5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Показано, что такое высокоэнергетичное ионное облучение приводит к формированию модифицированных трекоподобных одномерных структур с нететраэдрической координацией атомов. Природа СВЧ-проводимости в модифицированных структурах облученных образцов обсуждается в рамках модели подвижных квазичастиц соответствующих парамагнитных центров. Особенности распределения концентрации парамагнитных центров, соответствующих ионно-модифицированным структурам, и центров катодолуминесценции по глубине облученного слоя объясняются трековым канальным эффектом и остановкой части ионов на пути своего торможения, обусловленной их упругими соударениями с атомами кристалла алмаза.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1995

Перевод авторов

Varichenko V.S. et al.

P14-95-180

EPR and Cathodoluminescence of Defects in Diamond Irradiated by Nickel Ions with Energy of 335 MeV

Defect production in natural diamond irradiated by 335 MeV Ni ions within a dose range of $5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ has been studied by EPR and cathodoluminescence techniques. It is shown the high energy ion irradiation leads to the appearance of modified track like one-dimensional structures with nontetrahedral coordination of atoms. A mechanism of microwave conductivity in modified structures of irradiated samples discussed in frame of a model of mobile quasi-particles of corresponding paramagnetic centres. Peculiarities of concentration distributions of paramagnetic centres corresponding to ion-modified structures and cathodoluminescence centres through the irradiated layer are connected with track channeling and stopped of a part of ions because of their elastic collisions with lattice atoms during ion stopping.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1995