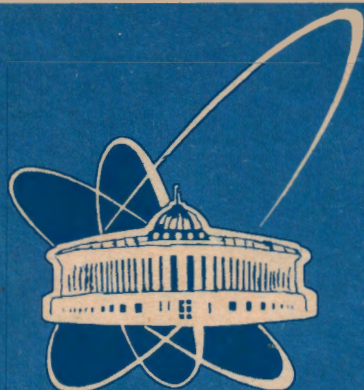


181



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-181

P14-95-181

В.С.Вариченко¹, А.Ю.Дидык, П.Ерчак²,
В.А.Мартинovich¹, Н.М.Пенина¹,
А.М.Зайцев^{1,2}, В.Ф.Стельмах¹

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия
²Московский государственный университет, Москва, Россия

1995

1 ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства низкоразмерных углеродных систем отличаются от объемных углеродных образований, что и обуславливает повышенный к ним интерес как с чисто научной точки зрения, так и в плане их практического использования [1,2]. Многие особенности магнитно-резонансного поглощения и транспортных явлений в этих системах могут быть объяснены в рамках модели образования квазичастиц типа солитонов, поляронов и т.д., образующихся при определенных условиях. Роль электрон-электронных корреляций здесь может быть также весьма существенна. Примером низкоразмерных систем являются трекоподобные структуры, формируемые в алмазе при высокоэнергетичном ионном облучении [3-5]. К настоящему времени установлено, что ионы высоких энергий образуют специфические протяженные дефекты - треки вдоль пути заряженной частицы. Предполагается, что ионные треки представляют собой стержнеобразные макродефекты с пониженной атомной плотностью вакансий по траектории движения иона, причем оболочка трека имеет повышенную атомную плотность, состоящую из междоузельных атомов. Внутри индивидуального трека вследствие процессов атомной реконструкции при высокоэнергетичной ионной имплантации создаются модифицированные области с нететраэдрическими атомными конфигурациями. При малых дозах облучения такие модифицированные области не являются непрерывными вдоль пути иона. При более высоких дозах, когда имеет место перекрытие треков, образуются непрерывные квазиодномерные модифицированные нететраэдрические структуры. Только наличие этих структур может обеспечить возможность переноса носителей заряда с помощью квазичастиц типа солитонов, возникающих при таких условиях.

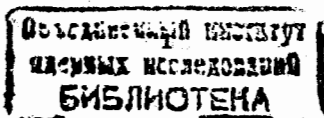
Целью настоящей работы явилось изучение условий формирования модифицированных квазиодномерных структур и возможности возбуждения в них спиновых волн.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследовались образцы природного алмаза типа Ia (концентрация азота 10^{19} см^{-3}), имплантированные ионами меди (63 МэВ, $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), неона (26,7 МэВ, $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и никеля (335 МэВ, $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Температура, контролируемая с помощью термпары, в процессе облучения не превышала 300 К. Высокотемпературный отжиг облученных образцов проводился в графитовом контейнере в вакууме 10^{-4} Па. Измерения ЭПР проводились на спектрометрах "Radiopan" и "Varian" в X-диапазоне. Сигнал от ионов Сг эталонного образца рубина использовался для контроля добротности резонатора и для калибровки амплитуды магнитной составляющей H_1 поля СВЧ. Измерения абсолютной концентрации спинов проводились с использованием угольного эталона.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Облучение образцов алмаза ионами высоких энергий приводит к появлению в спектрах ЭПР слабо анизотропной линии парамагнитных центров (ПЦ), характеризующейся g-фактором, близким к 2,0027, и ряда сильно анизотропных линий (см. рис.1,3).



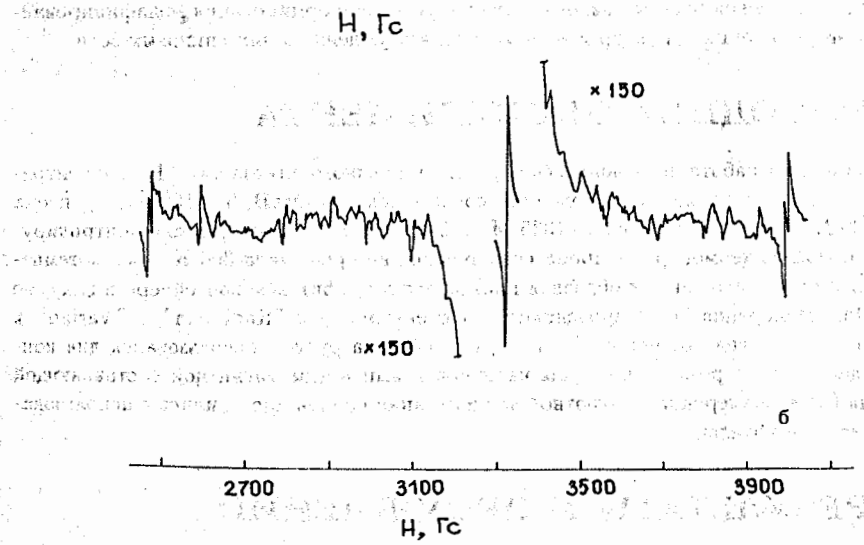
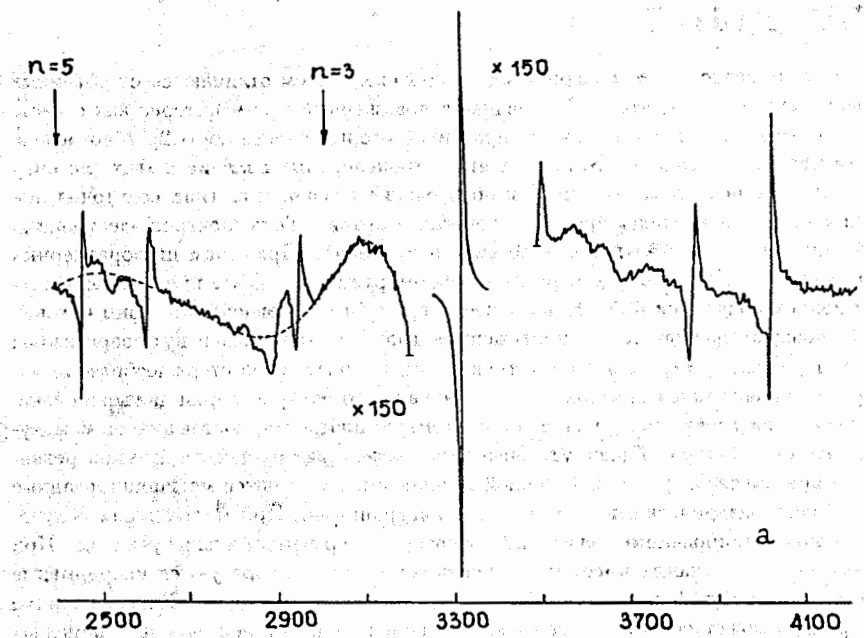


Рис.1. Спектр ЭПР алмаза, имплантированного ионами Cu с энергией 63 МэВ: а) плоскость имплантации (111) перпендикулярна магнитной компоненте H_1 СВЧ-поля; $\nu = 9316,86$ МГц; б) плоскость имплантации (111) параллельна магнитной компоненте H_1 СВЧ-поля; $\nu = 9318,47$ МГц

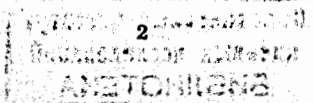
Сильно анизотропные узкие линии соответствуют точечным радиационным дефектам в решетке алмаза. Центральная синглетная линия в спектрах ЭПР, характеризующаяся анизотропными g-фактором, интенсивностью, шириной и степенью асимметрии [4], обусловлена резонансным поглощением на подвижных квазичастицах, предположительно солитонах в трекоподобных квазиодномерных структурах, образующихся в процессе высокоэнергетической ионной имплантации.

Проведенные к настоящему времени авторами эксперименты по изучению кинетики поглощения и спиновой динамики могут быть рассмотрены в качестве доказательства того, что регистрируемые синглетные линии в алмазе, облученном высокоэнергетичными ионами, обусловлены ПЦ, которые являются квазичастицами типа солитонов. Для таких квазичастиц неспаренные спины не локализованы на одном атоме, а обобществлены уже целой цепочкой атомов углерода, из которых состоит модифицированная структура, созданная высокоэнергетичным ионом при своем торможении. Подробное описание этих экспериментов и обсуждение полученных результатов будет опубликовано позже.

Дополнительным доказательством квазичастичной природы синглетных линий являются данные по изохронному отжигу алмаза, облученному высокоэнергетичными ионами никеля. Исследования изменения ширины синглетной линии при отжиге показывают, что она немонотонно изменяется с ростом температуры (рис.2), причем эти изменения являются довольно существенными. В интервале температур 650-700°C ширина линии возрастает от 5,3 до 7,7 Гс и затем уменьшается до 3,3 Гс в области температур 750-850°C. Именно такое поведение ширины синглетной линии доказывает то, что соответствующие ПЦ обусловлены квазичастицами. Для обычных ПЦ, имеющих глубокие уровни в запрещенной зоне и содержащих оборванные связи (например, центр Si-G8 в кремнии [6]), такое поведение ширины линии невозможно. Для центров, содержащих оборванные связи, изменение ширины линии при отжиге обычно 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 [7]). Кроме того, квазичастицы являются подвижными в пределах распределения волновой функции. Это определяет их высокую чувствительность к структурным перестройкам трекоподобных областей в процессе термообработки, вызываемых, вероятно, активацией движимых вакансий [8].

В пользу предложенной идеи происхождения основных резонансных линий в имплантированных алмазах также свидетельствует совпадение g-факторов наблюдаемых ПЦ [4] с g-фактором ПЦ, наблюдаемых в полиацетилене [9-11].

При исследовании образцов алмаза, облученного высокоэнергетичными ионами меди и никеля, впервые была обнаружена анизотропия спектров ЭПР относительно магнитной компоненты H_1 поля СВЧ, сопровождающаяся возникновением в спектре дополнительных линий. Это видно из рис.1, где представлены спектры ЭПР образца алмаза, имплантированного ионами меди, в случае, когда H_1 перпендикулярна плоскости имплантации (111) (рис.1а), и в случае, когда H_1 параллельна плоскости имплантации образца (рис.1б). В первом случае помимо основной резонансной линии L_1 дополнительно возникают сравнительно широкие линии L_2 и L_3 , во втором случае регистрируется только линия L_1 .



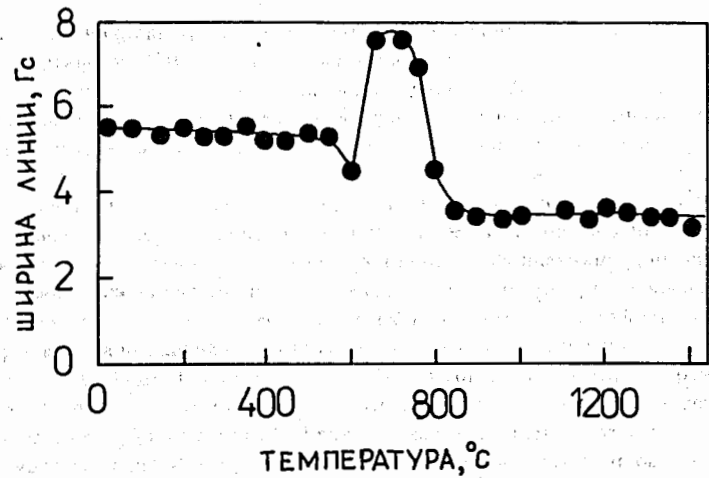


Рис.2. Зависимость ширины синглетной линии алмаза, имплантированного ионами Ni с энергией 335 МэВ, от температуры отжига

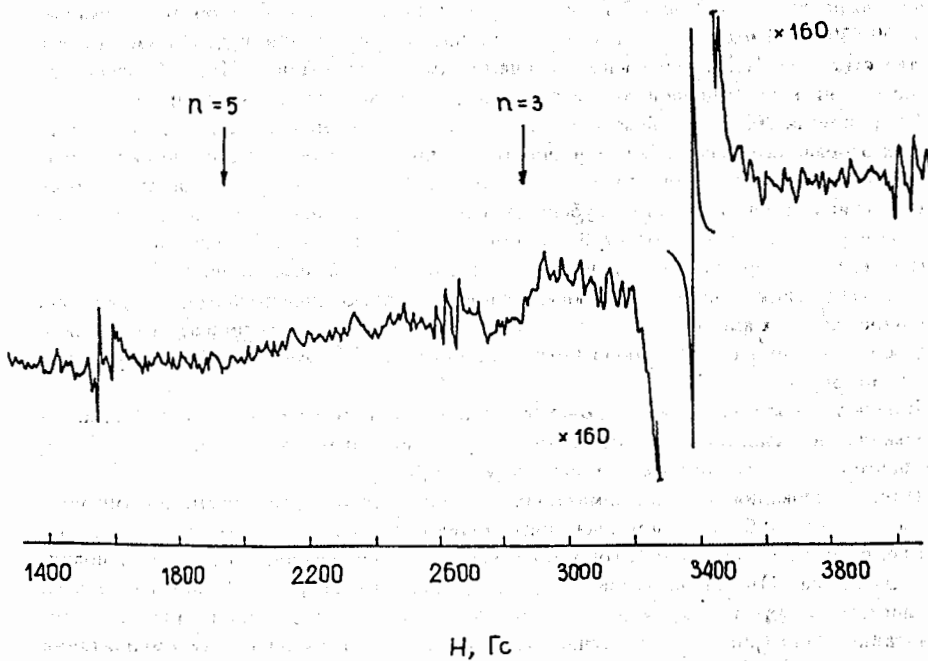


Рис.3. Спектр ЭПР алмаза, имплантированного ионами Ni с энергией 335 МэВ и отожженного до 700 °C; $\nu = 9446,11$ МГц

При исследовании образца алмаза, имплантированного ионами никеля, в случае, когда плоскость имплантации образца (110) перпендикулярна H_1 , в спектрах ЭПР также появляются дополнительные линии L_2 и L_3 . Этот эффект возрастает после термической обработки облученного алмаза. Уже после изохронного отжига при температуре 350 °C и выше дополнительные линии регистрируются и в случае, когда плоскость имплантации образца параллельна H_1 (рис.3).

По аналогии с результатами, полученными на алмазных пленках, имплантированных ионами бора [12], можно предположить, что линии L_2 и L_3 связаны с ПЦ, обычно имеющими синглетную линию L_1 в спектре ЭПР. Линии L_1 , L_2 и L_3 представляют собой резонансные моды анизотропных спиновых волн, источником возбуждения которых является парамагнитная система подвижных квазичастиц. Соотношение амплитуд и ширины данных линий, для которых расстояние между ними подчиняется квадратичному дисперсионному соотношению, подобно уравнению Киттеля для тонких металлических ферромагнитных пленок [13]:

$$\omega = Ak^2 + \omega_0, \quad (1)$$

$$k = n\pi/d, \quad (2)$$

где d - эффективная толщина измеряемых структур; n - целое число и равняется 3 и 5 для мод L_2 и L_3 соответственно; A - коэффициент, характеризующий величину электрон-электронных корреляций.

Однако условия наблюдения спиновых волн в алмазных пленках и в неотожженном образце алмаза, облученном, например, ионами меди, существенно отличаются. В неотожженном монокристалле алмаза спиновые волны наблюдаются лишь в случае, когда H_1 перпендикулярна плоскости имплантации образца, т.е. параллельна направлению ионного трека (рис.1а), и не наблюдаются при отклонении от данного направления (рис.1в). Отношения A/d^2 , полученные в соответствии с (1) и (2) равны $6,6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $6,4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ для образцов алмаза, имплантированных ионами никеля и меди соответственно в случае, когда H_1 перпендикулярна плоскости имплантации образцов. Вероятно этот эффект связан с анизотропией возбуждения спиновых волн и объясняет анизотропию спектров ЭПР относительно магнитной составляющей СВЧ-поля H_1 . Анизотропия возбуждения спиновых волн становится вполне понятна, если принять во внимание квазидвумерную природу трекоподобных модифицированных структур, формируемых при торможении высокоэнергетического иона.

Что касается образца алмаза, облученного ионами Ni с энергией 335 МэВ и отожженного до температуры 350 °C и выше, в котором спиновые волны уже наблюдаются и в случае, когда магнитная компонента H_1 поля СВЧ параллельна плоскости имплантации, то этот факт свидетельствует об усилении электрон-электронных корреляций, связанных с атомами углерода в трекоподобных структурах. На это указывает и величина A/d^2 , достигающая значения $1,2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ после отжига при 700 °C. Это может быть связано с отжигом точечных дефектов при этих температурах.

4 Выводы

Проведенные ЭПР-исследования показали образование в алмазе трекоподобных квазиодномерных нететраэдрических структур после высокоэнергетичной ионной имплантации. Установлено, что синглетная интенсивная линия ЭПР характеризует собой модифицированные ионным облучением области и является следствием резонансного поглощения на подвижных квазичастицах, предположительно солитонах.

Обнаруженные существенные немонотонные изменения ширины синглетной линии ЭПР при отжиге, объясняются в рамках модели подвижных квазичастиц и являются еще одним доказательством их существования.

Впервые в трекоподобных модифицированных структурах, сформированных высокоэнергетичным ионным облучением в монокристаллах алмаза, наблюдались при комнатной температуре спиновые волны нового типа, связанные с квазичастицами. Впервые обнаруженная анизотропия спектров ЭПР относительно магнитной компоненты поля СВЧ определяется, вероятнее всего, анизотропией возбуждения спиновых волн полем СВЧ в трекоподобных квазиодномерных структурах облученных алмазов. Наличие спиновых волн в облученных алмазах представляет собой проявление существования устойчивых кулоновских корреляций дальнего порядка в алмазе при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. W.P.Su, J.R.Schrieffer, A.J.Heeger. Phys. Rev., B22, 1980, p.2099.
2. M.J.Rice, S.R.Phillpot, A.R.Bishop, D.K.Campbell. Phys.Rev., B34, 1985, p.4139.
3. В.С.Вариченко, А.Ю.Дидык, А.М.Зайцев и др. Сообщение ОИЯИ P14-86-411, Дубна, 1986.
4. D.P.Erchak, V.G.Efimov, A.M.Zaitsev et.al. Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res., B69, 1992, p.443.
5. V.S.Varichenko, A.M.Zaitsev, M.S.Rusetskii et.al. Diamond and Related Materials, 3, 1994, p.711
6. G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev., 134A, 1964, p.1359.
7. M. Mehring, P. Hofer, H. Kass, A. Grupp, Europhys. Lett. 6, N5, 1988, p.463.
8. В.С.Вариченко, А.Ю.Дидык, А.М.Зайцев и др. Препринт ОИЯИ, Дубна, P14-88-44, 1988.
9. I.B.Goldberg, H.R.Crowe, P.R.Newman et.al. J. Chem. Phys., 70, 1979, p.1132.
10. B.R.Weinberger, E.Ehrenfreund, A.Pron et.al. J. Chem. Phys., 72, 1980, p.749.
11. A.J.Heeger, S.Kivelson, J.R.Schrieffer, W.P.Su, Rev. Mod. Phys. 60, 1988, p.781.
12. D.P.Erchak, M.B.Guseva, A.F.Aleksandrov et.al.JETP Letters, 58, 1993, p.268.
13. C. Kittel, Phys. Rev. 110, 1958, p.836,

Рукопись поступила в издательский отдел
20 апреля 1995 года.