

ЛОКАЛИЗАЦИЯ И СОСТОЯНИЕ ВОДОРОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЛАСТЯХ В АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ И КРИСТАЛЛАХ

Лапчук Н.М., Поклонский Н.А., Вырко С.А., Ральченко В.Г.^{(1)*}, Заведеев Е.В.⁽¹⁾,
Хмельницкий Р.А.⁽²⁾, Хомич А.В.⁽³⁾

Белорусский государственный университет, пр. Скорины 4, Минск 220050, Беларусь

⁽¹⁾ Институт общей физики РАН, ул. Вавилова 38, Москва 119991, Россия

⁽²⁾ Физический Институт РАН, Ленинский проспект 53, Москва 119991 Россия

⁽³⁾ Институт радиотехники и электроники РАН, пл. Введенского 1, Фрязино 141190, Россия

Введение

Водород играет ключевую роль в процессах газофазного синтеза алмаза, обеспечивая селективное осаждение углерода в форме алмаза, пассивацию дефектов. Многие проблемы материаловедения алмаза в той или иной степени связаны с водородом, который являясь основной примесью, концентрируется, в основном, на границах зерен и протяженных дефектах. [1]. Мы исследовали особенности состояния водорода в нано-, поли- и монокристаллическом алмазе, используя методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптическую спектроскопию. Рассматривается также поведение имплантированного водорода в алмазе при последующих термических отжигах и его роль в процессах графитизации алмаза.

Результаты и обсуждение

Поликристаллические алмазные пленки толщиной до 0.5 мм выращивались методом химического газофазного осаждения из смеси метана и водорода в СВЧ плазме. Часть образцов отжигалась в вакууме при температуре 1500 °С в течение различного времени (от 0.15 до 13 часов) с целью индуцировать изменения в состоянии водорода и структурных дефектов.

Спектры ЭПР регистрировались при температуре $T \approx 323$ К (поддерживалась в резонаторе с точностью ± 0.1 °С), чтобы исключить влияние микроволнового разогрева образцов. Частота СВЧ-излучения 9.3 ГГц, частота модуляции поляризирующего поля 100 кГц, амплитуда модуляции — 0.1 мТл. Выбор амплитуды модуляции магнитного поля и времени регистрации (10 мин) спектра ЭПР определялся известным требованием неискаженной регистрации первой производной линии поглощения.

Впервые в алмазных пленках наблюдалась инверсия линии ЭПР-спектра, не связанная с условиями прохождения через резонанс

(рис. 1а), что может быть обусловлено инверсией населенностей в спиновой системе (парамагнитных центров). При уменьшении мощности в 100 раз инверсная линия сужалась и становилась неинвертированной (к фазе обычного сигнала). Для отожженных пленок наблюдалась сходная тенденция. Отметим, что в кристаллическом кремнии, содержащем в больших концентрациях кислород, явления инверсии наблюдались ранее только в области гелиевых температур [2].

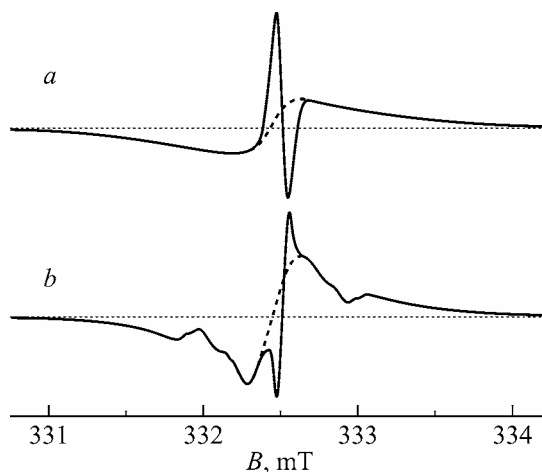


Рис.1. Спектр ЭПР исходной пленки при $T \approx 323$ К: *a* — регистрация при СВЧ мощности 70 мВт, *b* — 0.7 мВт (*g*-факторы широкой и узкой линий приблизительно совпадают и равны 2.0023).

ЭПР-центр с линией, отстоящей от центральной компоненты (*g*-фактор 2.0023 ± 0.00005) на расстоянии примерно ± 0.5 мТл, имеет время релаксации $\tau > 10^{-5}$ с при комнатной температуре, и является предположительно водородным H1 центром, но с меньшим, чем в работе [3] *g*-фактором. Центры H1 находятся в идеальной среде — слабо взаимодействуют друг с другом и решеткой: электрон находится

* * Факс 7(095)132 8229, E-mail: ralchenko@nsc.gpi.ru

в нанополости (вакансии решетки алмазного кристаллита).

Во всех исследованных пленках наблюдался спектр ЭПР, характерный для кристаллов синтетического алмаза, который имеет параметры хорошо изученного парамагнитного центра P1 ($g = 2.0024$), соответствующего атомам азота в состоянии замещения.

Регистрируя квадратурный сигнал ЭПР (фаза модуляции поляризирующего магнитного поля и фаза сигнала ЭПР отличаются на 90°), можно разделить сигналы парамагнитных центров с малыми временами релаксации ($\tau < 10^{-5}$ с) и сигналы парамагнитных центров P1, имеющих большие времена релаксации ($\tau > 10^{-5}$ с), соответственно. Парамагнитные центры, связанные с атомами водорода, были зарегистрированы при квадратурном детектировании сигнала ЭПР.

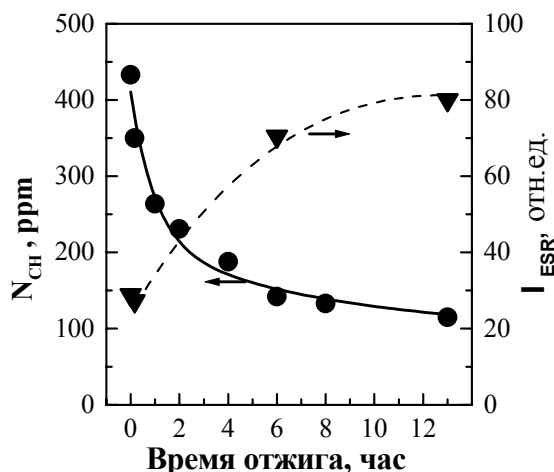


Рис.2. Концентрация CH_x связей (кружки) по данным ИК спектроскопии и интенсивность сигнала ЭПР, связанного с водородсодержащими центрами (треугольники) в алмазной пленке в зависимости от времени отжига.

Число оборванных связей, а значит и амплитуда сигнала ЭПР (с большими временами релаксации $\tau > 10^{-5}$ с), возрастает более чем вдвое при длительном отжиге образца, в то же время количество связанного водорода, найденного из ИК спектров, убывает вследствие разрыва C–H связей (рис.2). Это может указывать на переход части ранее связанного водорода в парамагнитный дефект H1. Поскольку инверсия сигнала ЭПР наблюдается на всех алмазных пленках, где регистрируются линии ЭПР, связанные с

водородом, не исключено, что водород оказывает влияние на наблюдаемый эффект.

В работе также исследованы спектры ЭПР нанопористых алмазных пленок, запасующих при комнатной температуре и нормальном давлении после их обработки в водородной плазме до 1.2 вес.% водорода, находящегося в связанном состоянии на поверхности [1].

Ионная имплантация водорода и дейтерия с энергией 350 кэВ для достижения высоких локальных концентраций H и D проводилась как в природные алмазы, так и в поликристаллические алмазные пленки. В работе исследовано радиационное повреждение алмаза и его графитизация при имплантации ионами водорода и дейтерия, установлены глубины залегания, толщины и структура графитизированных слоев. Определены пределы растворимости водорода в алмазе и показано, что та его часть, которая уже не может растворяться в алмазном и/или графитизированном материале диффундирует по поврежденному слою и собирается в пузыри. Методами атомно-силовой и оптической интерференционной микроскопии изучено явление блистеринга водорода в алмазах, исследованы процессы зарождения, латерального и нормального роста газовых пузырей в объеме имплантированных водородом образцов. Выявлены и объяснены существенные различия в процессах, происходящих в алмазе при имплантации водорода, дейтерия и более тяжелых ионов, определены критические дозы графитизации (критического радиационного повреждения) при ионной имплантации алмаза.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, гранты №03-03-32396, №01-02-16826, и ИНТАС, грант № 01-2173.

Литература

1. Ralchenko V, Khomich A, Khmel'nitskii R, Vlasov A. Hydrogen incorporation in CVD diamond films. In Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides, Veziroglu N. (ed.), Kluwer, 2002, p. 203-212.
2. Бабич ВМ, Баран НП, Бугай АА, Кончиц АА, Максименко ВМ. СВЧ-проводимость и инвертированный сигнал ЭПР новых центров в кремнии с кислородом. Письма в ЖЭТФ 1986; 44(11):513-515.
3. Zhou X, Watkins GD, McNamara Rutledge KM, Messmer RP, Chawla S. Hydrogen-related defects in polycrystalline CVD diamond. Phys. Rev. B. 1996; 54(11):7881-7890.