

## Локальное магнитное упорядочение в кремнии, имплантированном высокоэнергетичными ионами

С. В. Адашкевич<sup>1)</sup>, Н. М. Лапчук, В. Ф. Стельмах, Г. Г. Федорук<sup>+</sup>, Е. Н. Шумская\*

Белорусский государственный университет, 220050 Минск, Беларусь

<sup>+</sup>Institute of Physics, University of Szczecin, 70-451 Szczecin, Poland

\*F.C.D. Centre, Radboud University, Nijmegen, The Netherlands

Поступила в редакцию 26 сентября 2006 г.

После переработки 12 октября 2006 г.

В кремнии, имплантированном высокоэнергетичными ионами  $Kr^+$  и  $He^+$ , обнаружено при комнатной температуре локальное магнитное упорядочение. О наличии локального магнитного упорядочения свидетельствуют широкие линии электронного магнитного резонанса со значениями  $g$ -факторов около 2.2 и 3.4, “гистерезис” значений резонансного магнитного поля этих линий, а также характерная для ферромагнетиков анизотропия и уширение. Эффект упорядочения сохраняется после отжига образцов при температурах до 1270 К.

PACS: 61.72.-y, 75.50.Pp, 75.50.-y, 75.50.+g

Высокотемпературный ферромагнетизм соединений, содержащих только  $p$ - и  $s$ -электроны, интенсивно исследуется в углеродных структурах (см. обзор [1]). В последнее время появляется все больше свидетельств того, что при экстремальных условиях, таких как высокие температуры, давление, облучение, возникает состояние углеродных атомов, благоприятное для спонтанного намагничивания [2, 3]. Углеродные структуры являются не единственными диамагнитными материалами, в которых обнаруживается новый вид ферромагнетизма, непосредственно не связанного с атомами переходных металлов. Ранее возможность возникновения такого ферромагнетизма при температурах ниже 140 К в кремнии, имплантированном низкоэнергетичными ионами Ag и Ne с энергией 50 кэВ, аргументировалась на основе температурной зависимости сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с  $g$ -фактором 2.0055 при высокой (до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) концентрации неспаренных электронов [4]. Недавние наблюдения макроскопической петли гистерезиса с помощью сквид-магнитометрии позволили идентифицировать магнитное упорядочение (“квазиферромагнетизм”) при комнатной температуре в кремнии, облученном немагнитными низкоэнергетическими ионами (Si и Ag с энергией 50 кэВ) и нейтронами [5]. Слабый ферромагнетизм обнаружен также в порошке нанопористого кремния [6]. Механизм возникновения ферромагнетизма в исходно диамагнитных веществах пока не выяснен, в

частности, из-за ограниченности данных о характере взаимосвязи спонтанного намагничивания со структурой областей с высокой концентрацией неспаренных электронов.

Благодаря увеличению области и степени локального повреждения материала, характерных для высокоэнергетичной (свыше 1 МэВ на нуклон) имплантации ионов, можно ожидать при такой имплантации проявления новых особенностей эффекта магнитного упорядочения, способствующих установлению механизма его возникновения.

В настоящей работе методом электронного магнитного резонанса (МР) исследован кремний, имплантированный высокоэнергетичными немагнитными ионами  $Kr^+$  и  $He^+$ . Использование для регистрации магниторезонансных свойств спектрометра ЭПР с отражательным резонатором и высокочастотной модуляцией магнитного поля позволило оптимизировать чувствительность и обнаружить магнитное упорядочение в сравнительно тонких имплантированных слоях.

Исследовались образцы кремния  $p$ -типа толщиной 0.9 мм с удельным сопротивлением 10 Ом·см, выращенные по методу Чохральского (содержание кислорода около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Имплантация ионов  $He^+$  с энергией 5.68 ГэВ (доза  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) и ионов  $Kr^+$  с энергией 210 МэВ (доза  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) проводилась в направлении  $\langle 111 \rangle$  при комнатной температуре.

Для определения профиля распределения магнитных центров осуществлялось послойное удаление об-

<sup>1)</sup>e-mail: adashkevich@bsu.by

лученной области с использованием немагнитной алмазной пасты с величиной зерна менее 1 мкм.

Термостабильность дефектной структуры образцов определялась с помощью изохронного 20-минутного отжига в интервале температур 370–1270 К.

Магниторезонансные измерения выполнены при комнатной температуре на спектрометре ЭПР 3-сантиметрового диапазона RadioPAN SE/X – 2543 при 100 кГц модуляции магнитного поля.

Для облученных образцов зарегистрированы спектры электронного МР, являющиеся суперпозицией линий ЭПР ряда известных радиационных точечных дефектов и широких линий МР с  $g$ -факторами около 2.2 с ширинами  $\Delta B_{pp} \approx 30$  мТл для ионов  $Kr^+$  и  $\Delta B_{pp} \approx 20$  мТл для ионов  $Xe^+$ , а также с  $g$ -фактором около 3.4 ( $\Delta B_{pp} \approx 0.3$  Тл). На рис.1а приведен спектр МР, полученный для образца, имплантированного ионами  $Xe^+$ . Узкая линия при  $B \approx 0.2$  Тл – сигнал калибровочного образца рубина ( $Al_2O_3: Cr^{3+}$ ), помещенного на торцевой стенке резонатора  $H_{102}$ . Сигналы при  $B \approx 0.33$  Тл ( $g = 1.99–2.02$ ) обусловлены точечными дефектами. Их структура представлена на рис.1b. Анализ угловых зависимостей  $g$ -фактора и характера насыщения линий ЭПР позволил идентифицировать парамагнитные центры Si–P6 ((100) расщепленное димеждоузлие в положительном зарядовом состоянии [7]), Si–S2 (тетравакансия в отрицательном зарядовом состоянии [8, 9]), Si–P3 (нейтральная (110) – планарная тетравакансия [10]), термодонорные центры Si–NL8 [11]. Доминирующим центром является Si–P6. Каждый из указанных радиационных центров обладает многокомпонентным спектром. На рис.1b стрелками обозначены некоторые из линий этих перекрывающихся спектров.

На рис.2 проиллюстрирована характерная трансформация интенсивности и формы сигнала МР с  $g$ -фактором около 2.2 для облученного ионами  $Xe$  кремния при трех последовательных измерениях с временем развертки магнитного поля 8 мин, разделенных интервалом 8 мин. При втором (сигнал 2) и третьем (сигнал 3) измерениях в идентичных условиях в спектре проявляется суперпозиция двух линий меньшей амплитуды с различающимися примерно на 20 мТл значениями резонансных магнитных полей. Пунктирными линиями на рис.2 показана аппроксимация наблюдавшихся сигналов суммой производных двух линий Гаусса с  $\Delta B_{pp} = 20$  мТл. Возникновение двух линий может быть следствием локальных внутренних магнитных полей, различающихся в пространственно разделенных местах образца. Обнаруженное изменение линий магнитного резонанса

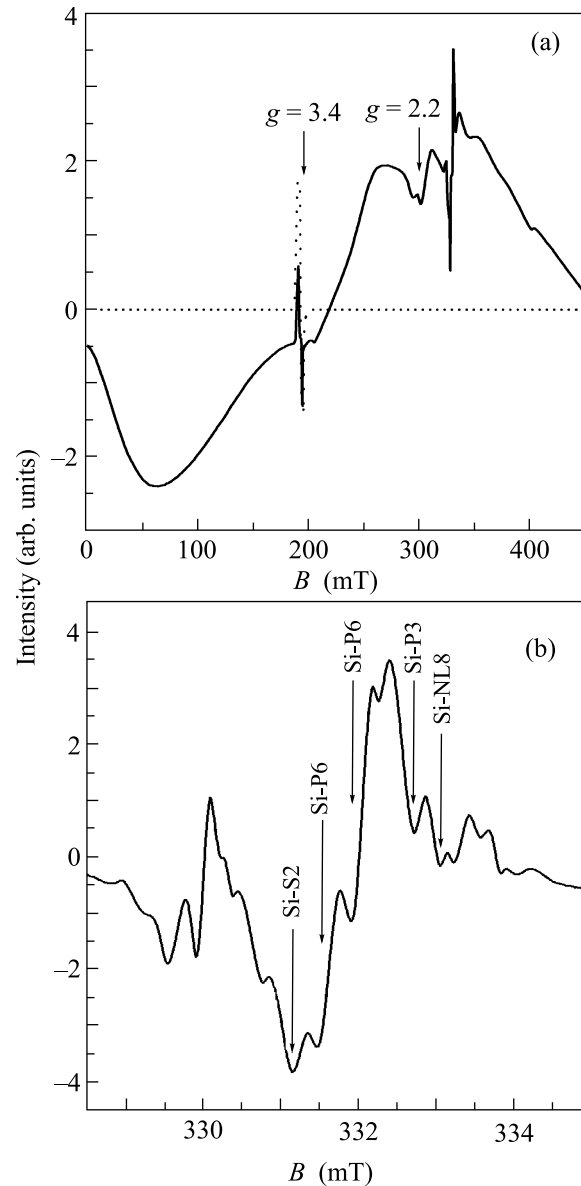


Рис.1. Спектр МР образца кремния, имплантированного ионами  $Xe$  (а). Спектр ЭПР точечных дефектов (б). Магнитное поле направлено вдоль [111]. Сигнал неимплантированного образца представлен пунктирной линией

является свидетельством проявления магнитной аккомодации, наблюдающейся в магнитупорядоченных материалах и приводящей к зависимости сигналов от предшествующих магнитных воздействий.

Обнаружено также различие значений резонансного магнитного поля широких линий при регистрации МР с нарастающим и спадающим изменением магнитного поля. Величина такого “гистерезиса” зависела от ориентации образца в магнитном поле и составляла 20–40 мТл для центров с  $g \approx 2.2$  и пре-

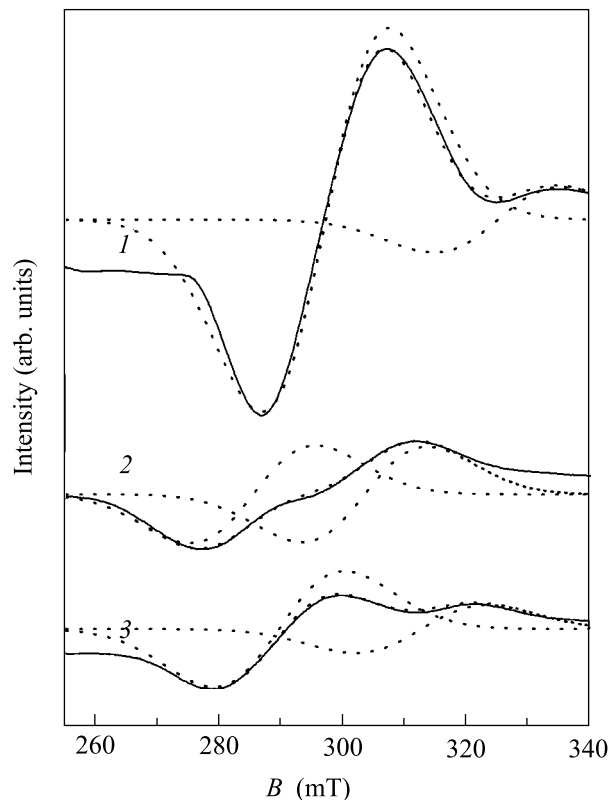


Рис.2. Сигналы МР образца кремния, облученного ионами Хе, для трех повторных измерений. Пунктирные линии – производные двух линий Гаусса и их суммарный сигнал

вышла 100 мТл для центров с  $g \approx 3.4$ . Аналогичные эффекты наблюдались для образца кремния, имплантированного ионами Кг.

В образце, имплантированном ионами Хе, после удаления приповерхностного слоя толщиной 4 мкм широкая линия МР при  $g \approx 3.4$  практически не регистрировалась.

Изменение интенсивности сигнала МР с  $g$ -фактором около 2.2, нормированного по отношению к сигналу калибровочного образца, в результате послойного удаления облученной области приведено на рис.3. На этом же рисунке представлено аналогичное изменение суммарной интенсивности сигналов ЭПР точечных дефектов. Видно, что сигнал точечных дефектов монотонно уменьшается по мере удаления облученного слоя образца и практически исчезает после удаления слоя толщиной 700 мкм. Точечные дефекты наблюдаются и на глубине, несколько превышающей среднее значение проективного пробега (616 мкм).

Сигнал МР с  $g \approx 2.2$  ведет себя иначе. Изменение его параметров в результате послойного удаления облученной области немонотонно. Из рис. 3b видно,

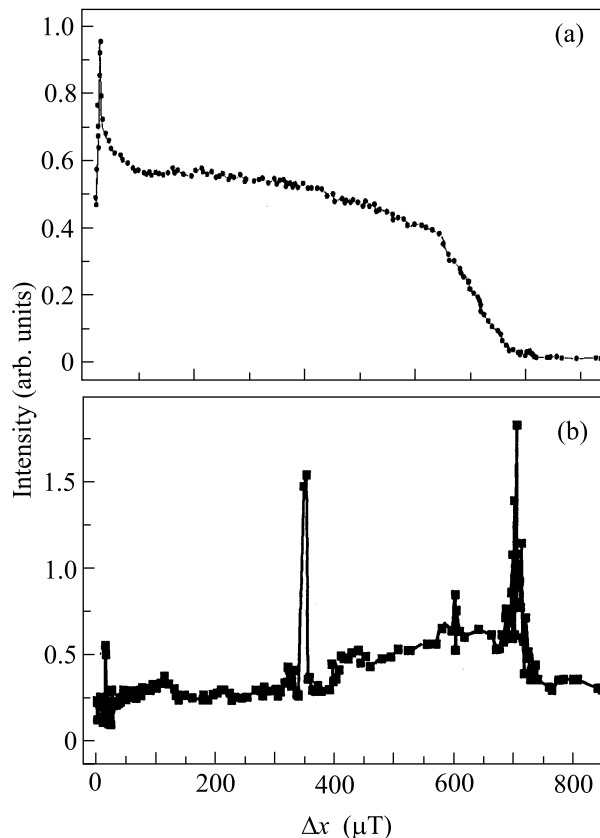


Рис.3. Изменение интенсивности сигнала ЭПР точечных дефектов (а) и сигнала МР с  $g$  около 2.2 (б) от толщины  $\Delta x$  удаленного слоя

что после удаления слоев образца 15 мкм, 350 мкм и 703 мкм наблюдались резкие увеличение и последующий спад интенсивности сигнала и аналогичное изменение его  $g$ -фактора (до 10%). В отличие от линий ЭПР точечных дефектов, сигнал МР с  $g \approx 2.2$  сохранялся после удаления 800 мкм образца.

Параметры сигнала магнитных центров с  $g$  около 2.2 существенно не изменились после отжига при 1270 К. Сохранение при этом его “гистерезиса” свидетельствует о том, что дефектная структура и после столь высокотемпературного отжига не утратила своих магнитных свойств.

Известно [12, 13], что высокоэнергетичная имплантация приводит в монокристалле кремния к образованию вдоль ионных треков гетерогенной дефектной структуры, имеющей более низкую атомную плотность по сравнению с матрицей. При этом формируется несколько типов, как правило, пространственно разделенных и термостабильных дефектных субструктур, окруженных монокристаллической матрицей, содержащей точечные дефекты. К субструктурам с повышенной степенью разупорядо-

чения относятся одномерные включения, образующиеся вдоль треков ионов в процессе электронного торможения, области их перекрытия, а также двумерные субструктуры, возникающие в области ядерного торможения ионов в конце их пробега. Дополнительным источником формирования двумерных термостабильных субструктур с повышенной дефектностью является механическое воздействие на имплантированную высокоэнергетичными ионами область при послойном ее удалении. Последствия такого механического воздействия весьма существенны при обработке имплантированных кристаллов (см. рис.3b) и малозначимы при послойном удалении необлученных кристаллов. Естественно предполагать, что именно в субструктурах с повышенной степенью разупорядочения сосредоточены участки с повышенной локальной плотностью неспаренных электронов. Это является необходимой предпосылкой высокотемпературного магнитного упорядочения островкового типа [1].

Обнаружение в имплантированных образцах широких линий электронного магнитного резонанса ( $g \approx 2.2$  и  $3.4$ ) с параметрами, характерными для ферромагнитных систем [14], свидетельствует о формировании в результате высокоэнергетичной имплантации в кремнии областей с различной степенью магнитного упорядочения. При этом магнитная аккомодация, проявляющаяся в изменении параметров широких линий МР в процессе повторных измерений, их “гистерезис” и особенности анизотропии являются характерными для ферромагнетиков проявлениями внутренних магнитных полей от совокупности включений с высокой концентрацией неспаренных электронов. Поэтому эффективное резонансное магнитное поле существенно отличается от внешнего поля, зависит от ориентации образца, его формы, а также от размагничивающих полей в процессе регистрации сигналов МР спектрометром с модуляцией магнитного поля.

Таким образом, отсутствие в неимплантированных образцах сигналов МР ферромагнитных примесей, а также использование при высокоэнергетичной

имплантации немагнитных ионов позволяют связать обнаруженное явление магнитного упорядочения с наличием в матрице кремния включений с высокой локальной концентрацией неспаренных электронов. Особенностью дефектных структур, созданных высокоэнергетичной имплантацией, является формирование пространственно разделенных включений с разной степенью магнитного упорядочения.

Авторы выражают благодарность В.С. Вариченко, А.Н. Дроздову и А.Р. Челядинскому за помощь в исследованиях.

1. Т. Л. Макарова, ФТП **38**, 641 (2004).
2. P. Esquinazi, R. Höhne, K.-H. Han et al., Carbon **42**, 1213 (2004).
3. S. Talapatra, P. G. Ganesan, T. Kim et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 097201 (2005).
4. А. Ф. Хохлов, П. В. Павлов, Письма в ЖЭТФ **24**, 238 (1976).
5. T. Dubroca, J. Hack, R. E. Hummel, and A. Angerhofer, Appl. Phys. Lett. **88**, 182504 (2006).
6. A. V. Brodovoi, S. G. Bunchuk, V. V. Pokropivny, and V. V. Skorokhod, International J. Nanotechnology **3**, 57 (2006).
7. Y. H. Lee, N. N. Gerasimenko, and J. W. Corbett, Phys. Rev. B **14**, 4506 (1976).
8. В. А. Ботвин, Ю. В. Горелкинский, В. О. Сигле, М. А. Чубисов, ФТП **6**, 1683 (1972).
9. K. L. Brower and W. S. Beezhold, J. Appl. Phys. **43**, 3499 (1972).
10. Y. H. Lee and J. W. Corbett, Phys. Rev. **9**, 4351 (1974).
11. T. Gregorkiewicz, H. H. P. Th. Bekman, and C. A. J. Ammerlaad, Phys. Rev. B **41**, 12628 (1990).
12. А. Р. Челядинский, В. С. Вариченко, А. М. Зайцев, ФТТ **40**, 1627 (1998).
13. В. С. Вариченко, Н. А. Дроздов, Н. М. Лапчук, Е. Н. Шумская, Сб. докл. III Междунар. конф. *Взаимодействие излучений с твердым телом*, часть 1, ВИТТ-1999, Минск (Беларусь) 6-8 октября 1999 г., БГУ, Минск, 1999, с. 95–97.
14. А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, М.: Наука, 1973.