ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТОВ В HPHT АЛМАЗАХ

И.И. Азарко[1)], Ю.В. Сидоренко[1)], И.А. Карпович[1)],
О.В. Игнатенко[2)], Г.В. Шаронов [3)], Г.А. Гусаков[3)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь
[2)]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 17, Минск 220072, Беларусь*
[3)]*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем имени Севченко, ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь*

Исследовано влияние постростового энергетического воздействия на дефектно-примесную структуру монокристаллов HPHT-алмазов, выращенных в системе Ni-Fe-C. Показано, что на интенсивность сигнала электронного парамагнитного резонанса от азотсодержащих дефектов оказывает сильное влияние зарядовое состояние дефектной системы в исследуемых кристаллах. Установлено, что концентрация парамагнитных NN- центров линейно растет с ростом концентрации P1 центров.

Ключевые слова: электронное облучение; кристаллы алмаза; ЭПР; спектры поглощения.

EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE TRANSFORMATION OF NITROGEN-CONTAINING DEFECTS IN HPHT DIAMONDS

I.I. Azarko[1)], Yu.V. Sidorenko[1)], I.A. Karpovich[1)],
O.V. Ignatenko[2)], G.V. Sharonov[3)], G.A. Gusakov[3)]
[1)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, azarko@bsu.by*
[2)]*Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus,*
17 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, ignatenko@physics.by
[3)]*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,*
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, gga68@rambler.ru

The effect of post-growth energy exposure on the defect-impurity structure of single crystals of HPHT-diamonds grown in the Ni-Fe-C system has been studied. It is shown that the intensity of the electron paramagnetic resonance (EPR) signal from nitrogen-containing defects is strongly affected by the charge state of the defect system in the crystals under study. This effect is apparently the main reason for the observed difference in the results of measuring the nitrogen impurity concentration in diamond crystals by optical methods and by the electron EPR method. It has been found that the concentration of paramagnetic NN centers increases linearly with the concentration of P1 centers.

Keywords: electronic irradiation; diamond crystals; electron paramagnetic resonance; absorption spectra.

Введение

В последнее время наблюдается неуклонный рост применения монокристаллов синтетического алмаза (HPHT-алмазы) для сверхточной обработки изделий из современных конструкционных композиционных материалов и для изготовления различных оптоэлектронных устройств. Конкретные области применения HPHT-алмазов во многом определяются их примесным составом. Как и в природных кристаллах, основной неконтролируемой примесью в синтезированных алмазах является азот [1]. Поэтому надежная диагностика этой примеси является важным элементом технологии. Ранее [2, 3] нами было обнаружено, что измерения концентрации примеси азота в кристаллах алмаза, производимы оптическими методами и методом ЭПР, дают различные результаты. Причем эти различия существенно зависят от примесного состава исследуемого кристалла. Было высказано предположение о том, что на интенсивность сигнала ЭПР оказывает сильное влияние зарядовое состояние де-

фектной системы в исследуемых кристаллах [3]. Целью данной работы является проверка этого предположения.

Методика эксперимента

Монокристаллы HPHT-алмазов, синтезированных в системе $Ni_{0.7}Fe_{0.3}$ – C при давлении 5.5 ГПа и температурах в интервале от 1650 до 1820 К, исследовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР регистрировались на спектрометре E-112 (Varian, США), работающем в X-диапазоне при комнатной температуре. Концентрация ПМЦ определялась методом сравнения с эталоном, в качестве которого использовался аттестованный образец угольного порошка с концентрацией центров, g-фактор определялся по известным значениям g-факторов эталонных линий в спектре ЭПР ионов Mn2+ в порошке MgO.

Для воздействия на дефектную структуру HPHT-алмазов использовались радиационно-термическая обработка и химическое травление. Облучение образцов проводилось потоком быстрых электронов с энергией 6 МэВ на линейном ускорителе НПЦ НАН Беларуси по материаловедению. После облучения образцы отжигались в вакууме при T = 1073 К в течении 1 часа. Химическое травление производилось в расплаве KNO_3 при T = 1023 К в течении 2 часов.

Результаты и их обсуждение

Для исходных монокристаллов синтетического алмаза были записаны спектры ЭПР с сигналами, соответствующими одиночным атомам азота в положении замещения (P1-центр), отрицательно заряженным ионам никеля в положении замещения Ni_s^- (дефект W8) [4,5], а также NN-центру (обменно-связанные пары атомов азота, расположенные не в соседних замещающих положениях).

Концентрация P1-центров уменьшается с ростом температуры синтеза в диапазоне $(2\text{-}3)\cdot10^{19}$ см$^{-3}$. На рисунке 1 представлена зависимость количества концентрации NN- центров от концентрации P1 центров в серии HPHT-алмазов, синтезированных в интервале температур 1650–1820 К. На вставке зависимости концентрации ПЦ P1 и N-N от температуры синтеза. В целом, наблюдается линейная корреляция между количеством одиночных и парных азотсодержащих дефектов.

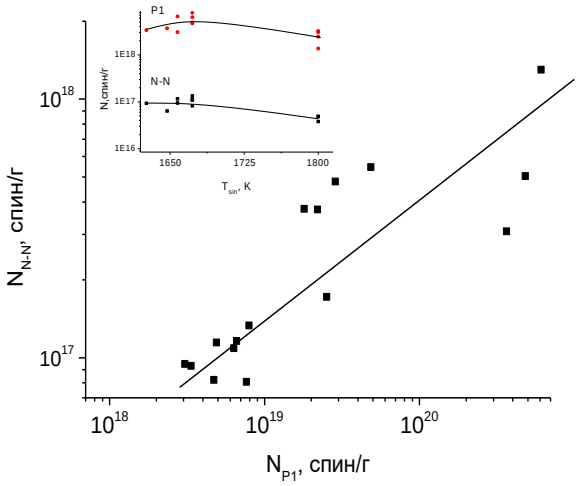

Рис. 1. Зависимость концентрации NN- центров от концентрации P1 центров в серии HPHT-алмазов, синтезированных в интервале температур 1480–1800 К. На вставке зависимости концентрации ПЦ P1 и NN-центров от температуры синтеза

Ранее было показано, что в HPHT-алмазах концентрация одиночных атомов азота в положении замещения, определенная методом ЭПР (P1-центр), ниже, чем концентрация аналогичных дефектов, определенная методом ИК-спектроскопии (C-дефект) [3]. Возможно, в оптический сигнал вносят вклад и обменно-связанные пары атомов азота.

Облучение ускоренными электронами (рис. 2) приводит к росту концентрации ПЦ P1 и N-N. В результате последующего вакуумного отжига HPHT-алмазов концентрации P1-центров и NN-центров уменьшаются (рисунок 3) и их значения возвращаются к значениям, зафиксированным для исходного образца.

Облучение ускоренными электронами не может увеличить концентрацию примеси азота в HPHT-алмазах. Вместе с тем известно, что β-облучение приводит к возбуждению электронной подсистемы

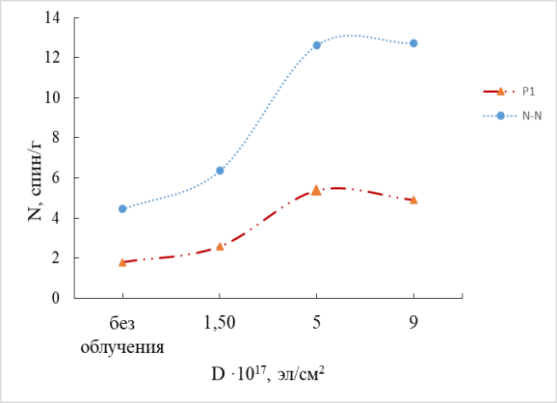

Рис. 2. Зависимости концентраций парамагнитных центров HPHT-алмазах от дозы облучения ускоренными электронами с энергией 6 МэВ (Концентрации P1 домножить на 1E18, а NN – на 1E16)

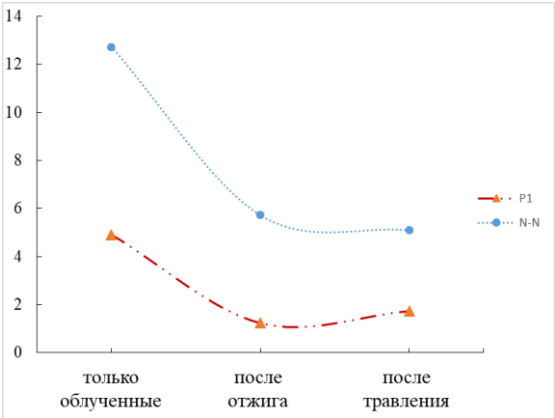

Рис. 3. Изменение концентрации парамагнитных центров в облученных HPHT-алмазах после отжига и после травления в селитре (Концентрации P1 домножить на 1E18, а NN – на 1E16)

образца, а последующий термический отжиг к ее релаксации. Таким образом, наблюдаемый 3-х кратный рост ЭПР сигнала P1 центров в результате облучения и его возврат к исходным значениям при последующем отжиге может быть вызван только изменением зарядового состояния ПЦ или их ближайшего окружения.

Заключение

Исследовано влияние постростового энергетического воздействия на дефектно-примесную структуру монокристаллов HPHT-алмазов. Подтверждено высказанное нами ранее предположение о том, что на интенсивность сигнала ЭПР оказывает сильное влияние зарядовое состояние дефектной системы в исследуемых кристаллах. Этот эффект, по-видимому, является основной причиной наблюдаемого различия результатов измерения концентрации примеси азота в кристаллах алмаза, производимы оптическими методами и методом ЭПР.

Библиографические ссылки

1. Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов. *Драгоценные металлы. Драгоценные камни* 2009; (3): 183 с.
2. Гусаков Г.А., Лапчук Н.М., Мудрый А.В., Федорук Г.Г. Оптические и парамагнитные свойства монокристаллов синтетического алмаза с низким содержанием азота. *Журн. прикл. спектроскопии* 2003; 70(3): 392-395.
3. Азарко И.И., Сидоренко Ю.В., Карпович И.А., Коновалова А.В., Шаронов Г.В., Гусаков Г.А. Влияние электронного облучения на никельсодержащие дефекты в алмазе. В кн. Углов В.В., гл. редактор. Материалы 14-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (21–24 сентября 2021 г.) г. Минск. Минск: Издательский центр БГУ; 2021: 132-136.
4. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
5. Collins A.T., Kanda H., Isoya J., Ammerlaan C.A.J., van Wyk J.A. Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst. *Diamond and Related Materials* 1998; (7): 333-338.