

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ АЛМАЗОВ

Н.М. Казючиц¹⁾, В.Н. Казючиц¹⁾, М.С. Русецкий¹⁾, А.М. Зайцев²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030,
Беларусь, kazuchits@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by, rusetsky@bsu.by

²⁾College of Staten Island/CUNY,
2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA, amzaitsev@gmail.com

Оценен вклад междоузельных и вакансионных дефектов в формирование напряжений в облученных электронами алмазах типа Ib, выращенных методом HPHT. Установлено, что релаксация напряжений происходит одновременно с отжигом вакансий. Полная релаксация напряжений наблюдается после отжига облученных образцов при температурах выше 1000 °C, когда пластическая деформация алмаза становится существенной.

Ключевые слова: алмаз; облучение электронами; напряжения; отжиг; поглощение.

STRESS RELAXATION DURING ANNEALING OF ELECTRON-IRRADIATED DIAMONDS

N.M. Kazuchits¹⁾, V.N. Kazuchits¹⁾, M.S. Rusetsky¹⁾, A.M. Zaitsev²⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
kazuchits@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by, rusetsky@bsu.by

²⁾College of Staten Island/CUNY,
2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA, amzaitsev@gmail.com

The contribution of interstitial and vacancy defects to the formation of stress in Ib type HPHT-grown diamonds irradiated with electrons was estimated. It is found that the stress relaxation occurs simultaneously with the annealing of vacancies. The complete stress relaxation is observed after the annealing of irradiated samples at temperatures over 1000 °C when plastic deformation of diamond becomes substantial.

Keywords: diamond; electrons irradiation; stress; annealing; absorption.

Введение

Радиационное повреждение алмазов (гамма-квантами, электронами, нейтронами, ионами) вызывает смещение атомов углерода из узлов и разрушение межатомных связей. При этом образуются первичные, преимущественно простые, точечные дефекты — вакансии и междоузельные атомы. Разрушение межатомных связей вызывает «разбухание» кристаллической решетки [1] и увеличение её параметра. В атомном масштабе размеры элементарной ячейки кристалла различаются в окрестности радиационного дефекта и на удалении от него. Из-за неоднородного разбухания решетки облученные алмазы напряжены. С ростом радиационных повреждений растут и напряжения, которые в конечном итоге могут разрушить кристалл. Отжиг

облученных алмазов преобразует первичные дефекты, частично или полностью восстанавливает межатомные связи, приводит к релаксации напряжений. В локально облученных (например, ионами) алмазах релаксация напряжений может сопровождаться образованием дислокаций. Такая релаксация напряжений эффективна при температурах выше 1000 °C, когда алмаз становится пластичным [2, 3].

Исчезновение первичных дефектов при отжиге может быть следствием аннигиляции междоузельных атомов и вакансий и/или образования дефектно-примесных комплексов. Более подвижные междоузельные дефекты подвержены перестройке и отжигу при более низких температурах, чем менее подвижные вакансионные. Это простое разделение типов дефек-

тов на температурной шкале отжига позволяет выделить вклад междоузельных и вакансионных дефектов в формирование напряжений.

В этой работе мы оценили вклад междоузельных и вакансионных дефектов в напряжения в облученных электронами алмазах. В качестве меры величины напряжений использовали спектральную ширину бесфононных линий (БФЛ) поглощения.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали тонкую (183 мкм) пластину синтетического НРНТ алмаза Ib типа с концентрацией примесного азота около 30 – 50 ppm в кубических и октаэдрических секторах роста, соответственно. Пластины вырезали вдоль плоскости (001), обе ее поверхности полировали. После предварительной характеристики пластину облучали электронами с энергией 1 МэВ флюенсом $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и отжигали в вакууме в диапазоне температур 350 – 1450 °С в течение 30 мин. После каждого отжига пластину очищали травлением в кипящем растворе дихромата калия в серной кислоте.

Поглощение пластиной в ультрафиолетовой и видимой областях спектра измеряли на лабораторной установке при температуре жидкого азота (LNT) в спектральном диапазоне 360 – 1000 нм с разрешением 0.4 нм. Прошедший через пластину свет регистрировали кремниевым фотоприемником. Диаметр диафрагмы, ограничивающей область измерения, составлял 0.8 мм.

Результаты и их обсуждение

Эволюция спектров поглощения облученного электронами алмаза с увеличением температуры отжига показана на рисунке 1. Структура спектров была одинаковой в кубическом и октаэдрическом секторах роста. После облучения доминировало поглощение вакансиями в нейтральном (центры GR1 при 741 нм, GR2 при

429 нм) и отрицательно заряженном состоянии (центр ND1 при 393 нм) [4]. Относительный вклад в поглощение собственных междоузлий – центров 3Н (503 нм), 667 нм и междоузельного азота – центр 594 нм [4] был незначительным. Оцененное из спектров поглощения [5] общее количество вакансий в составе GR1 и ND1-центров было сопоставимо с количеством дисперсного азота в образце.

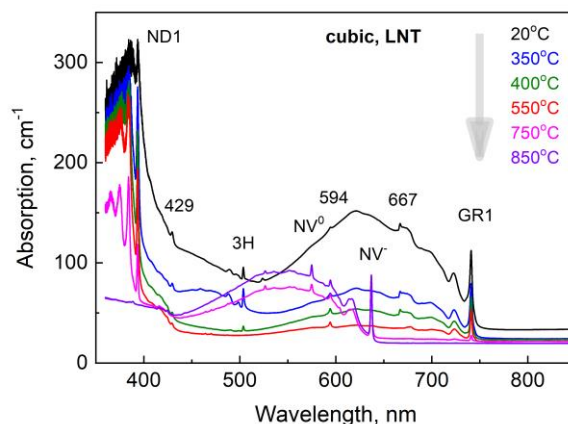


Рис. 1. Эволюция спектров поглощения облученного электронами алмаза с увеличением температуры отжига

Мы аппроксимировали спектры поглощения отдельными линиями электрон-фононных переходов. Интегральная интенсивность БФЛ поглощения использовалась для построения кривых отжига отдельных дефектных центров (рис. 2а). Спектральная ширина БФЛ поглощения использовалась в качестве меры величины напряжений (рис. 2б).

Накопленные вследствие облучения напряжения в алмазе и ширина БФЛ поглощения уменьшались с увеличением температуры отжига ступенчато и синхронно с отжигом тех или иных типов дефектов. Первая «ступенька» проявилась после отжига собственных междоузельных центров 3Н и 667 нм в диапазоне температур 350–450 °С. Вторая – после отжига вакансионных центров GR1 и ND1 в диапазоне температур 650–750 (800) °С. Обращает на себя внимание, что отжиг собственных междоузельных центров в диапазоне температур 350–450 °С коррелирует с первой стадией отжига вакансионных центров

GR1 и ND1, что свидетельствует о взаимной аннигиляции этих дефектов [6]. Сохранившиеся после этого напряжения, как следует из рисунка 2б, следует связывать с оставшимися вакансиями.

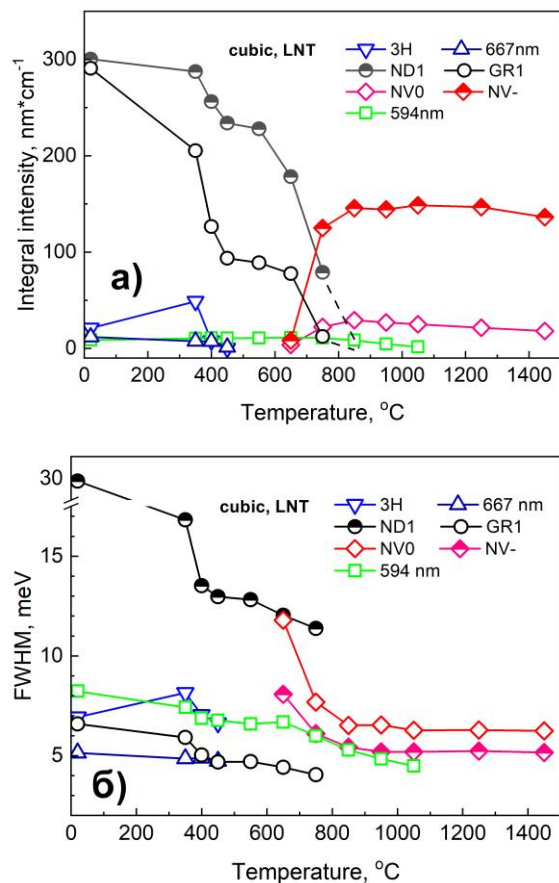


Рис. 2. Изменение интегральной интенсивности (а) и ширины на половине высоты (б) БФЛ поглощения с увеличением температуры отжига

Вторая стадия отжига вакансий при температурах 650-800 °C сопровождалась дальнейшим уменьшением напряжений (ширины БФЛ поглощения) в алмазе. Отжиг вакансий на второй стадии (рис. 1) связывали [6] с их мобильностью и захватом атомами замещающего азота с образованием азот-вакансионных центров NV⁰ при 575 нм и NV⁻ при 638 нм в нейтральном и отрицательно заряженном состояниях, соответственно. Напряжения в алмазе после отжига вакансий значительно уменьшились, но сохранились и монотонно умень-

шались с повышением температуры отжига. Стабилизация ширины БФЛ поглощения на минимальных значениях (рисунок 2б) наблюдалась при температурах около 1050 °C и более, т.е. при температурах пластической деформации алмаза [2, 3].

В заключение отметим, что температурный интервал отжига центра 594 нм, связанного с междоузельным азотом, также синхронизован с мобильностью вакансий. По-видимому, аннигиляция вакансии с междоузельным азотом закрепляет последний в узлах кристаллической решетки алмаза.

Заключение

Релаксация напряжений в облученных электронами алмазах происходит одновременно с отжигом углеродных вакансий. Минимизация напряжений достигается после отжига при температурах выше 1000 °C, когда пластическая деформация алмаза становится существенной.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Библиографические ссылки

1. Prins J.F., Derry T.E., Sellschop J.P.F. Volume expansion of diamond during ion implantation. *Phys. Rev. B* 1986; 34(12): 8870-8874.
2. Brookes C.A., Howes V.R., Parry A.R. Multiple slip in diamond due to a nominal contact pressure of 10 GPa at 1,000 °C. *Nature* 1988; 332: 139-141.
3. Weidner D.J., Wang Y., Vaughan M.T. Strength of Diamond. *Science* 1994; 266: 419-422.
4. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2001. 486 p.
5. Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond. *J. Phys. Condens. Matter*. 1998; 10(27): 6171-6180.
6. Kiflawi I., Collins A.T., Iakoubovskii K., Fisher D. Electron irradiation and the formation of vacancy-interstitial pairs in diamond. *J. Phys. Condens. Matter*. 2007; 19(4): 1-15.