

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ В АЛМАЗЕ

И.И. Азарко¹⁾, Ю.В. Сидоренко¹⁾, И.А. Карпович¹⁾,
А.В. Коновалова²⁾, Г.В. Шаронов³⁾, Г.А. Гусаков³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

²⁾НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 17, 220072 Минск, Беларусь

³⁾Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь

Изучено влияние электронного облучения на оптические и парамагнитные свойства синтетических кристаллов алмаза, различающихся структурным совершенством и содержанием никеля. Установлено, что облучение быстрыми электронами с энергией 6 МэВ при флюенсе $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см² приводит к росту концентрации одиночных атомов азота и никеля. Облучение ускоренными электронами синтетических алмазов с высокой концентрацией С-дефекта и последующий высокотемпературный отжиг приводит к изменению только оптических свойств, а парамагнитные характеристики возвращаются к исходным значениям. Предложена модель, объясняющая резкое увеличение концентрации Р1-дефекта после электронного облучения дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см² с последующим ее снижением при воздействии дозами $3 \cdot 10^{17}$ эл/см² и выше, связанная с переходом парного азота в пластинах алмаза в С-форму и образованием NV-дефектов.

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

EFFECT OF ELECTRONIC RADIATION ON NICKEL-CONTAINING DEFECTS IN DIAMOND

I.I. Azarko¹⁾, Yu.V. Sidorenko¹⁾, I.A. Karpovich¹⁾,
A.V. Konovalova²⁾, G.V. Sharonov³⁾, G.A. Gusakov³⁾

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

²⁾SSPA «Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus»,
KonovalovaAlex@gmail.com

³⁾Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, gga68@rambler.ru

The effect of electron irradiation on the optical and paramagnetic properties of synthetic diamond crystals, differing in structural perfection and nickel content, has been studied. It was found that irradiation with fast electrons with an energy of 6 MeV at a fluence of $1.5 \cdot 10^{17}$ el/cm² leads to an increase in the concentration of single nitrogen and nickel atoms. Irradiation with accelerated electrons of synthetic diamonds with a high concentration of the C-defect and subsequent high-temperature annealing leads to a change in only the optical properties, while the paramagnetic characteristics return to their original values. A model is proposed that explains the sharp increase in the concentration of the P1 defect after electron irradiation with a dose of $1.5 \cdot 10^{17}$ el/cm², followed by its decrease when exposed to doses of $3 \cdot 10^{17}$ el/cm² and higher, associated with the transition of paired nitrogen in diamond plates to the C-form and the formation of NV defects.

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

Введение

Красивые драгоценные камни, характеризующиеся высокой твердостью, химической стойкостью к агрессивным средам, являются еще и эталонным полупроводником для электроники [1]. Ранее [2, 3] были исследованы оптические и парамагнитные

свойства облученных электронами кристаллов синтетического алмаза при комнатной температуре. Исследования радиационного воздействия на алмазы приводит к изменению концентрации дефектов, вследствие их образования, взаимодействия с уже имеющимися собственными

дефектами и примесями.

Цель данной работы заключалась в исследовании методами оптической и парамагнитной спектроскопии свойств исходных и облученных электронами пластинок синтетического алмаза различного структурного совершенства.

Методика эксперимента

Исследовались пластины, вырезанные из кристаллов алмазов, синтезированных в системе $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3} - \text{C}$ при давлении 5.5 ГПа и температурах в интервале от 1650 до 1820 К. В работе [4] было показано, что в данном температурном интервале наблюдается значительное изменение эффективности захвата примеси никеля поверхностью растущего кристалла.

Облучение образцов проводилось потоком быстрых электронов с энергией 6 МэВ на линейном ускорителе НПЦ НАН Беларуси по материаловедению.

Кристаллы алмаза исследовались методами поглощения света в ИК-, видимом и УФ-диапазонах спектра и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Регистрация спектров поглощения в спектральной области от 0.2 до 0.9 мкм проводилась на двулучевом спектрофотометре Cary 300 UV-VIS-NIR (Varian, США). Спектры ИК поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм регистрировались при помощи Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Исследования электронного парамагнитного резонанса проводились 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 Mn^{2+} в порошке MgO.

Результаты и их обсуждение

Для исследованных монокристаллов синтетического алмаза были записаны

спектры поглощения в однофононной области ИК-диапазона и в видимом диапазоне. В однофононной области для всех образцов в спектрах присутствуют широкие полосы с максимумами 1130 и 1282 cm^{-1} , а также относительно узкие полосы 1332 и 1344 cm^{-1} . Все эти полосы связаны с присутствием в решетке алмаза примеси азота в различных формах [5]. Широкая полоса поглощения 1130 cm^{-1} и связанная с ней узкая полоса 1344 cm^{-1} соответствуют одиночным атомам азота в положении замещения (С-дефект). Полоса 1280 cm^{-1} соответствует А-дефекту (пара атомов в соседних замещающих положениях). Наконец, наличие полосы 1332 cm^{-1} говорит о присутствии в кристаллах одиночных атомов азота в положительно заряженном состоянии (дефект N^+). Считается, что интенсивность поглощения в полосе дефект N^+ коррелирует с содержанием в кристалле примеси никеля [6].

Концентрация С дефектов уменьшается с ростом температуры синтеза в диапазоне $(2-3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. При этом содержание в кристаллах А-дефектов увеличивается в диапазоне $0.1-1.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Таким образом, подтверждается модель образования А-дефектов в кристаллах синтетического алмаза в процессе синтеза за счет агрегации С-дефектов [4]. Концентрация дефектов N^+ , в целом, коррелирует с содержанием С-дефектов.

Для всех кристаллов в видимом диапазоне спектра наблюдается характерный край примесного поглощения в диапазоне 430-480 нм, связанный с наличием С-дефектов в решетке алмаза. В диапазоне длин волн 500-850 нм наблюдается также ряд дополнительных относительно слабых полос, связанных с примесью никеля. При низких температурах синтеза, в спектрах наблюдается довольно интенсивная система полос поглощения с главной полосой 658.4 нм. Эта система связывается с наличием в кристаллах отрицательно заряженных ионов никеля в положении замещения Ni_s^- [5, 6]. В целом, наблюдается

определенная корреляция между интенсивностями поглощения в системе 658.4 нм и в полосе 1332 см⁻¹, связанной с дефектом N⁺. Однако зависимость нелинейная.

С ростом температуры синтеза в интервале 1650-1750 К интенсивность поглощения в системе 658.4 нм снижается в несколько раз. При температурах синтеза T ≥ 1750 К в спектрах начинает проявляться поглощение в системе 732.2 нм, интенсивность которого увеличивается с ростом температуры. Данная система соответствует сложному комплексу, содержащему атомы никеля и азота и вакансии [5]. Данный комплекс, по-видимому, образуется в результате агрегации точечных примесных дефектов.

В спектрах ЭПР ряда исходных пластин алмаза в области малых значений напряженности магнитного поля наблюдаются широкие сигналы, обусловленные присутствием остаточной примеси металлов. Для всех исследованных образцов парамагнитная система качественно не отличается: в спектрах ЭПР кристаллов алмаза с большим содержанием азотной примеси при комнатной температуре присутствуют P1-центры (одиночные атомы азота в узлах кристаллической решетки) и обменно-связанные ассоциаты азота, а при температуре жидкого азота также сигналы с g = 2.0319, связанные с отрицательно заряженным ионом никеля в узле решетки (центр W8 [7]).

Концентрация центров W8 коррелирует с содержанием в кристаллах дефектов N⁺ (рис. 1). Однако при низких концентрациях парамагнитного никеля зависимость не стремится к нулю. Это говорит о том, что атомы азота могут отдавать свободный электрон не только атомам никеля, но и другим дефектам, которые не регистрируются в оптических и ЭПР измерениях.

Интересно отметить, что для всех исследованных образцов концентрация одиночных атомов азота в положении (P1-центр) ниже, чем концентрация аналогичных дефектов, определенная методом ИК-спек-

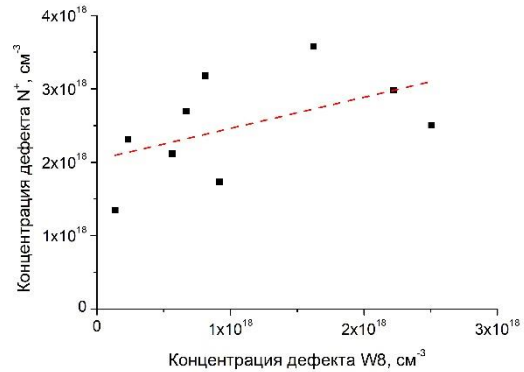


Рис. 1. Зависимость концентрации дефектов N⁺ по данным ИК-спектроскопии от содержания в кристаллах парамагнитного центра W8

Fig. 1. Dependence of the concentration of N⁺ defects according to IR spectroscopy data on the content of the paramagnetic center W8 in the crystals

троскопии (С-дефект). Причем соотношение этих концентраций сильно зависит от содержания в кристаллах дефекта N⁺ (рис. 2).

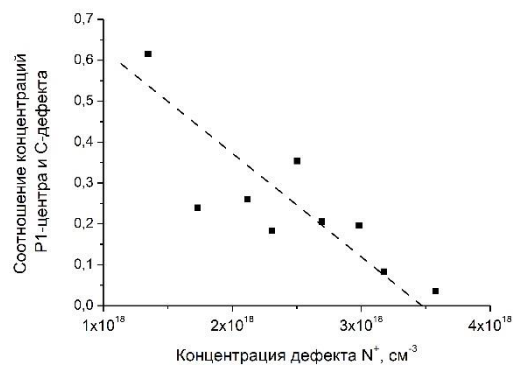


Рис. 2. Зависимость соотношения концентраций P1-центров и С-дефектов от концентрации дефекта N⁺

Fig. 2. Dependence of the ratio of the concentrations of P1 centers and C defects on the concentration of the N⁺ defect

Так, при увеличении концентрации дефекта N⁺ с 1.4 до 3.6 · 10¹⁸ см⁻³ наблюдается уменьшение отношения концентраций P1-центров к концентрации С-дефектов с 0.6 до 0.03. Отсюда следует, что на интенсивность сигнала ЭПР оказывает сильное влияние зарядовое состояние дефектной системы в исследуемых кристаллах.

Облучение ускоренными электронами дозами ≤ 3.0 · 10¹⁷ эл/см² не приводит к заметным изменениям в спектрах ИК-поглощения образцов. При более высоких дозах

наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы поглощения дефектов N^+ .

Прирост концентрации ионизованных атомов азота при дозе облучения $3.0 \cdot 10^{18}$ эл/см² составляет $(1.0-1.5) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Рост концентрации дефектов N^+ , по-видимому, связан с переходом свободного электрона от атома азота к образующимся при облучении вакансиям.

В видимом диапазоне спектра с ростом флюенса ускоренных электронов наблюдается смещение края примесного поглощения в длинноволновую область, связанное с образованием отрицательно заряженных вакансий (дефект ND1). Сама полоса ND1 не наблюдалась из-за сильного поглощения для $\lambda < 500$ нм. Кроме того, появляется дополнительная широкая полоса поглощения с максимумом 600 нм. Положение этой полосы приблизительно соответствует дефекту GR1 (нейтральная вакансия), однако бесфононные линии, соответствующие этому дефекту, не проявляются. При дозах $\leq 3.0 \cdot 10^{17}$ эл/см² не наблюдается заметных изменений в системе 658 нм. При более высоких дозах облучения происходит снижение интенсивности поглощения, связанного с отрицательно заряженными ионами никеля.

Облучение ускоренными электронами пластин алмазов с различным содержанием примеси азота и никеля в парамагнитном состоянии должно вызывать образование нейтральных и отрицательно заряженных вакансий, которые способствуют существенной трансформации парамагнитной системы кристаллов. В нашем случае для всех образцов наблюдалось первоначальное увеличение концентрации примесного азота и никеля в парамагнитном состоянии при флюенсе $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см², а также снижение времени спин-спиновой релаксации. При дальнейшем облучении образцов происходит уменьшение числа парамагнитных центров P1 и никеля, а также рост сигнала ЭПР с $g=0.0024$, выявляемого при мощностях СВЧ излучения выше 15 мВт. Концентрации парамагнит-

ных центров никеля в кристаллах изменяются при облучении несколько отличным от азотсодержащих дефектов образом. В кристаллах алмаза смещенные из узлов атомы азота могут вновь занять узловые положения, не меняя таким образом общего числа дефектов P1 в кристалле, однако, для более тяжелых ионов никеля это маловероятно.

Заключение

Изменения в спектрах ЭПР с ростом дозы облучения может быть связано с изменением зарядового состояния дефектной системы в исследуемых кристаллах. Так, согласно данным, приведенным на рис. 2, изменение концентрации дефекта N^+ на $1.0 \cdot 10^{18}$ см⁻³, что соответствует ионизации 3-5% C-дефектов, может привести к изменению интенсивности сигнала P1-центров в несколько раз.

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. Азарко И.И., Карпович И.А., Игнатенко О.В., Коновалова А.В., Ластовский С.Б., Комар В.А. Влияние флюенса ускоренных электронов на парамагнитные свойства НРНТ алмазов. «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы 13 межд. конф. Минск. 2019. Мн.: Изд. Центр БГУ, 2019. С.126-129.
3. Поклонский Н.А., Гусаков Г.А., Баев В.Г., Лапчук Н.М. Оптические и парамагнитные свойства облученных электронами и отожженных кристаллов синтетического алмаза. *Физика и техника полупроводников* 2009; 43(5): 595-603.
4. Гусаков Г.А., Шумович Ю.М. Зависимость оптических характеристик монокристаллов синтетического алмаза от условий выращивания. Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы VI Международной научной конференции Минск, Беларусь, 15-18 октября 2013 г. Т. 3. С. 128-130.
5. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer, 2001. 502 p.
6. 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.
7. Isoya J., Kanda H., Norris J.R., Tang J., and Bowman M.K. Fourier-transform and continuous-wave EPR

studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity. *Phys. Rev. B.* 1990; 41: 3905-3913.

References

1. Vins V.G., Eliseev A.P., Sarin V.A. Physical bases of modern methods of ennobling natural diamonds and brilliants. *Precious metals. Gems.* 2009; (3): 183 p. (In Russian)
2. Azarko I.I., Karpovich I.A., Ignatenko O.V., Konovalova A.V., Lastovsky S.B., Mosquito V.A. Influence of the fluence of accelerated electrons on the paramagnetic properties of NRHT diamonds. "Interaction of radiation with a solid". Materials of the 13th Int. conf., Minsk, 2019. Ed. BSU Center, 2019: 126-129. (In Russian).
3. Poklonsky N.A., Gusakov G.A., Baev V.G., Lapchuk N.M. Optical and paramagnetic properties of electron-irradiated and annealed synthetic diamond crystals. *Physics and technology of semiconductors* 2009; 43(5): 595-603. (In Russian)
4. Gusakov G.A., Shumovich Yu.M. Dependence of the optical characteristics of synthetic diamond single crystals on the growing conditions. Actual problems of solid state physics: materials of the VI International Scientific Conference Minsk, Belarus, October 15-18, 2013; Vol. 3: 128-130. (In Russian)
5. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer, 2001. 502 p.
6. 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.
7. Isoya J., Kanda H., Norris J.R., Tang J., and Bowman M.K. Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity. *Phys. Rev. B.* 1990; 41: 3905-3913.