

ЭПР ОБЛУЧЕННЫХ ГАММА-КВАНТАМИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Н.А. Поклонский, Г.А. Гусаков, Н.М. Лапчук, Н.И. Горбачук
Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины, 4, г. Минск, 220050
Республика Беларусь, тел. 209-51-10. E-mail poklonski@bsu.by

Исследовались связанные с атомами азота дефекты в кристаллах синтетического алмаза, облученных γ -квантами от источника Co^{60} при комнатной температуре. Доза облучения накапливалась путем последовательных экспозиций в одном и том же образце и составила для образца #1 — $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, для образца #2 — $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; энергия γ -кванта — 1.25 MeV. Монокристаллы массой 0.8–1 карат были выращены по методу температурного градиента в системах Ni-Fe-C с использованием беспрессовых аппаратов высокого давления типа "разрезная сфера" (предприятие "Адамас-БГУ"). После облучения кристаллы изохронно (4 часа) отжигались в вакууме в интервале температур 300–1000 °C. Обнаружена немонотонность зависимости амплитуды ЭПР-сигнала P1-центров от температуры отжига.

Введение

Алмаз занимает исключительное положение в современной цивилизации и воплощает в себе некий абсолют, выступая одновременно в трех ипостасях: драгоценный камень, сверхтвердый кристалл для инструмента, эталонный полупроводник для электроники. Такая концентрация уникальных свойств в одном-единственном минерале до сих пор остается достаточно загадочной, тем более, что далеко не все эти свойства напрямую связаны с кристаллической структурой. Многие свойства алмаза определяются его не менее загадочным генезисом.

Подавляющее большинство природных алмазов содержат большое количество азота (до 10^{20} см^{-3}), формирующего более полутора десятков типов точечных дефектов и кластеров. Каждый тип дефектов образует свой тип твердых растворов азота в кристаллической решетке, вносит свой вклад в разупорядочение структуры и создание энергетических уровней в запрещенной зоне. В итоге полиморфизм азота приводит к большому разнообразию оптических и электронных свойств алмаза, многие из которых не встречаются в других кристаллах. При создании технологии синтеза удалось исправить одну "технологическую ошибку" природы. В отличие от большинства природных алмазов синтетические кристаллы и пленки могут не содержать примеси азота в агрегированной форме. Поэтому их теплопроводность и оптическая прозрачность в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра могут быть столь же высоки, как у наиболее чистых алмазов типа IIa. Что касается электронных и оптоэлектронных свойств алмаза, то здесь на синтетических образцах не достигнуто пока принципиальных успехов.

Большинство синтетических алмазов содержит азот в форме изолированных замещающих атомов (P1-центры) в качестве основной примеси [1]. Концентрация этих центров зависит от условий синтеза и последующей термической обработки алмаза и может быть определена по интенсивности линий поглощения ЭПР спектров. Известно, что воздействие радиации — нейтронов, высокоэнергетичных электронов и γ -квантов может приводить к дополнительному введению дефектов вакансионного типа в кристалл. Миграция точечных дефектов в поврежденных радиацией кристаллах начинает проявляться при более низ-

ких температурах отжига, чем в исходных, синтезированных по той же технологии алмазах. Это делает актуальной проблему контролируемого введения дефектов и влияния их на свойства синтетических алмазов.

Цель работы — исследовать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) особенности отжига точечных парамагнитных дефектов в облученных γ -квантами синтетических монокристаллах алмаза.

Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы синтетического алмаза, облученные γ -квантами Co^{60} при комнатной температуре. Доза облучения накапливалась путем последовательных экспозиций в одном и том же образце и составила для образца #1 — $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, для образца #2 — $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; энергия γ -кванта — 1.25 MeV. Кристаллы массой 0.8–1 карат были выращены на предприятии "Адамас — БГУ" по методу температурного градиента в системах Ni-Fe-C (при давлении 5.4 GPa и температуре 1500 °C) с использованием беспрессовых аппаратов высокого давления типа "разрезная сфера" [2]. После облучения кристаллы изохронно отжигались в вакууме при температурах 300–1000 °C (интервал 200 °C) в течение четырех часов для каждой стабилизированной температуры. Измерения ЭПР выполнены при комнатной температуре на спектрометре Radiopan SE/X-2543; частота СВЧ-излучения 9.3 GHz, частота модуляции поляризующего поля 100 kHz, амплитуда модуляции — 0.1 mT.

Результаты и обсуждение

Типичный спектр ЭПР, регистрируемый в исходных образцах, показан на рис. 1. Он представляет собой суперпозицию линий поглощения от двух типов парамагнитных центров (ПЦ): одиночных атомов азота, замещающих углерод в узле кристаллической решетки (P1-центр — на рис. 1 представлен триплетом линий 1 и 2), и обменно-связанных пар азота (пара линий 3, симметрично расположенных относительно центральной компоненты 1 азотного триплета на расстоянии $\pm 1.5 \text{ mT}$). Наличие ЭПР-сигнала от обменно-связанных пар свидетельствует о высокой концентрации парамагнитного азота в образцах ($5 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), в которых начинаются обменные взаимодействия ПЦ.

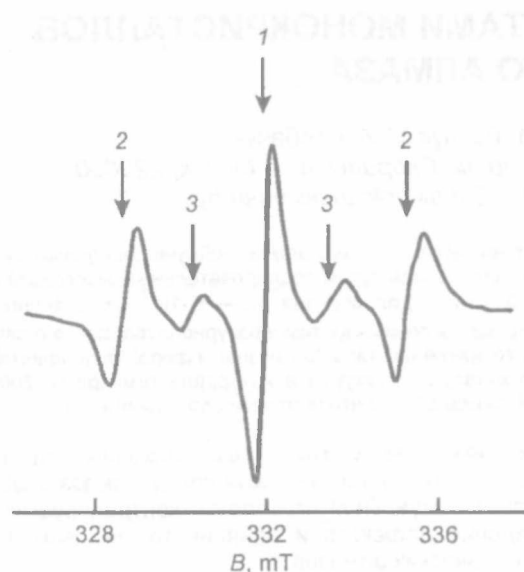


Рис. 1. Спектр ЭПР кристаллов алмаза; 1 — центральная линия азотного триплета; 2 — боковые линии азотного триплета; 3 — линии обменно-связанных пар азота

После облучения образцов в спектре каждого из них амплитуды и ширины сигналов изменялись по-разному. Так в образце #1 амплитуды центральной и боковых компонент триплета значительно увеличились, в то время, как для образца #2, где доза облучения была в два раза выше, амплитуда сигнала уменьшилась. Можно предположить, что рост амплитуды вызван увеличением числа оборванных связей C—C, имеющих сходный с центральной компонентой триплета g-фактор. Для образца #2 более длительное облучение привело к пассивации первичных парамагнитных дефектов образованными радиацией точечными дефектами.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости амплитуды (в относительных единицах) и ширины ЭПР-сигналов P1-центров в образцах #1 и #2 от температуры отжига. Видно, что кинетика отжига парамагнитных дефектов отличается для образцов, облученных разными дозами γ -квантов. Так для образца #1 амплитуда сигнала P1-центра достигает максимального значения при температуре 300 °C, а при отжиге образца #2 максимальное значение амплитуды сигнала этих же центров наблюдается только при температуре 700 °C. Нами проводился контрольный отжиг необлученных образцов алмаза, синтезированных в тех же условиях, что и образцы #1 и #2. В контрольных образцах ход зависимости амплитуды сигнала P1-центра от температуры отжига качественно повторял ход зависимости для образца #2.

Согласно представлениям радиационной физики [3] основными типами дефектов, возникающими при облучении кристалла алмаза γ -квантами, являются вакансии (V) и междоузельные атомы углерода (C). В результате ионизации первичные дефекты приобретают отрицательный заряд (C^- и V^-) [4] и взаимодействуют со структурными дефектами и примесями, существовавшими до облучения.

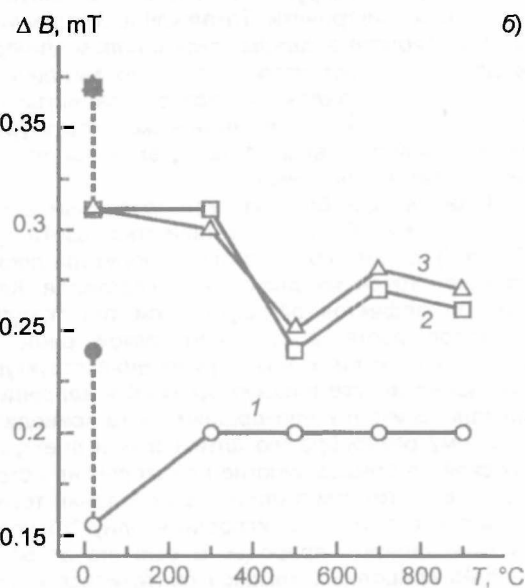
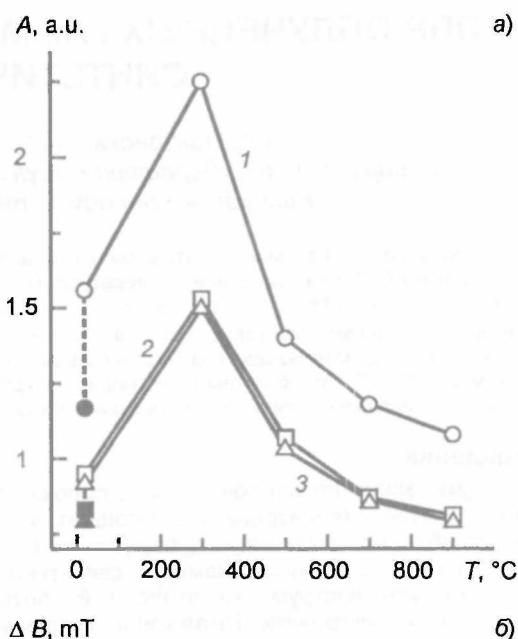


Рис. 2. Зависимость амплитуды (а) и ширины (б) линий спектра ЭПР образца #1 от температуры отжига; 1 — центральная линия азотного триплета; 2, 3 — боковые линии азотного триплета. Черные точки — значения амплитуд и ширин линий ЭПР до облучения кристалла γ -квантами

Как видно из рис. 2 и 3, процесс отжига радиационных парамагнитных дефектов в алмазах, облученных γ -квантами, имеет ряд "индивидуальных" особенностей для доз $2.5 \cdot 10^{17}$ и $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Во-первых, в образце #1 отжиг происходит при более низких температурах (300 °C). Во-вторых, с ростом температуры отжига ширина линии для одних и тех же дефектов P1-центров в исследуемых образцах ведет себя существенно differently. Так для образца #1 ширина линии боковых компонент уменьшается от 0.37 до 0.24 mT (см. рис. 2б). В то же время для образца #2 ширина этих же линий возрастает от 0.3 до 0.44 mT (см. рис. 3б).

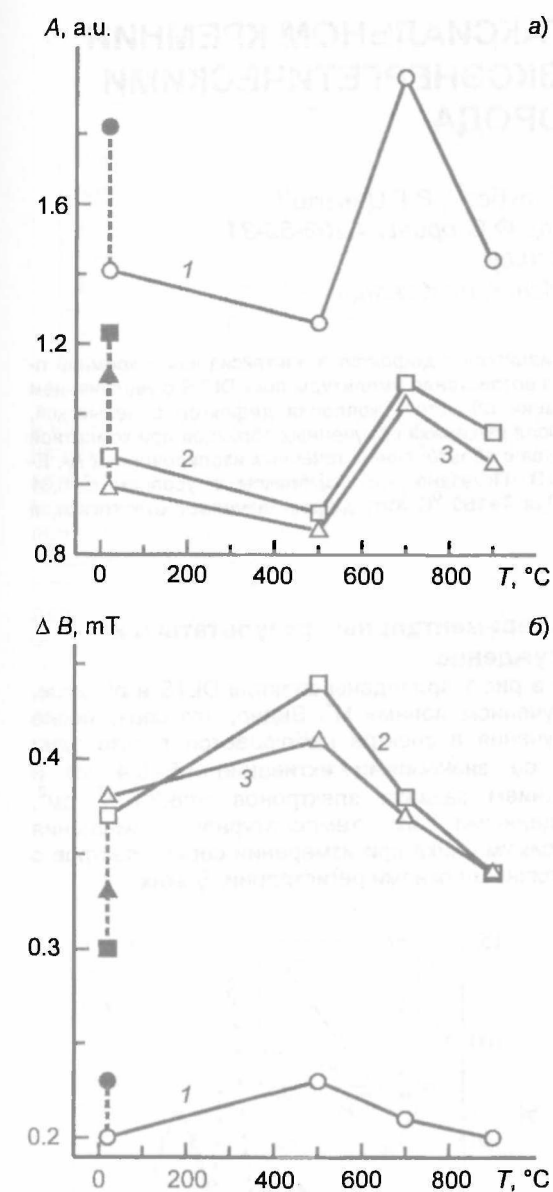


Рис. 3. Зависимость амплитуды (а) и ширины (б) линий спектра ЭПР образца #2 от температуры отжига; 1 — центральная линия азотного триплета; 2, 3 — боковые линии азотного триплета

При температурах (250 — 300 $^{\circ}\text{C}$) междоузельные атомы обладают значительной подвижностью и могут взаимодействовать с исходными структурными дефектами [5]. Когда концентрация

междоузельных атомов C , мала, условия для разрушения обменно-связанных пар и захвата входивших в них атомов азота более благоприятны. При этом увеличивается концентрация P1-центров с одновременным уменьшением концентрации обменно-связанных пар азота. Такая ситуация прослеживается на спектрах образца #1. Когда интенсивность сигнала P1-центров возрастала примерно в два раза ($T = 300$ $^{\circ}\text{C}$), интенсивность сигнала ЭПР от центров обменно-связанных пар уменьшилась примерно в два раза.

Как уже отмечалось выше, для образца #2, облученного большей дозой, возможна пассивация P1-центров вновь образованными точечными дефектами (скорее всего междоузельными атомами). Возникшие при этом комплексы, по-видимому, стабильны вплоть до температур 500 $^{\circ}\text{C}$, т.к. именно в данном температурном интервале сигнал ЭПР P1-центров изменяется слабо. Отжиг при более высоких температурах приводит к распаду непарамагнитных комплексов и росту ЭПР-сигнала P1-центров. Согласно данным работы [5] при температуре 800 $^{\circ}\text{C}$ становятся подвижными вакансии в решетке алмаза. Поэтому при температурах отжига 800 $^{\circ}\text{C}$ и выше возможно их взаимодействие с P1-центрами, приводящее к уменьшению концентрации последних.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что облучение γ -квантами кристаллов синтетических алмазов может изменять кинетику отжига точечных парамагнитных дефектов. Зависимость амплитуды ЭПР-сигнала P1-центров от температуры отжига облученных монокристаллов немонотонна.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант Ф01-199).

Список литературы

1. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. — М.: Наука, 1986. — 213 с.
2. Гусаков Г.А., Лапчук Н.М., Мудрый А.В., Федорук Г.Г. // ЖПС. — 2003. Т. 70, № 3. — С. 392—395.
3. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. — М.: Наука, 1988. — 192 с.
4. Watkins G.D. // ФТТ—1999, — Т. 41, № 5. — С. 826—830.
5. Newton M.E. // Diamond Rel. Mater. — 2002. — V. 11. — P. 618—622.

ESR OF THE GAMMA-IRRADIATED SINGLE CRYSTALS OF SYNTHETIC DIAMOND

N.A. Poklonski, G.A. Gusakov, N.M. Lapchuk, N.I. Gorbachuk
Belarusian State University, F. Skorina av. 4, Minsk. 220050 Republic of Belarus
phone: 209-51-10. E-mail poklonski@bsu.by

Various magnification of the nitrogen defects in the γ -irradiated synthetic diamond crystals have been investigated. Irradiation doses were $2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ for the sample #1 and $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ for the sample #2. The energy of γ -quantum from the Co^{60} source was 1.25 MeV. Diamond crystals 0.8–1 carat weight were grown by the temperature gradient method using "split sphere" high pressure apparatus (firm "Adamas-BSU"). After irradiation crystals have been annealed in vacuum in the temperature range from 300 to 1000 $^{\circ}\text{C}$. Nonmonotonic dependence of the amplitude of the ESR-signals of P1-centers on the annealing temperature has been revealed.