

ОБЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НРПТ-АЛМАЗОВ ТИПА IIa

А. В. Коновалова¹, О. В. Игнатенко¹, И. И. Азарко²,
В. К. Точилин¹, Е. В. Точилин¹

¹⁾ ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь,
e-mail: konovalovaalex@gmail.com

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Azarko@bsu.by

При комнатной температуре исследованы оптические и парамагнитные свойства монокристаллов алмаза, синтезированных методом НРПТ с добавлением геттеров азота в системе Fe-Al-C. Измерены спектры поглощения (в однофононной и видимой областях) и электронного парамагнитного резонанса на исходных кристаллах, после их облучения электронами (энергия 4 МэВ, дозы $1,2 \cdot 10^{17}$ эл/см² и $2,6 \cdot 10^{17}$ эл/см²) и после изохронного отжига облученных алмазов в вакууме. Показано, что при такой обработке кристаллы алмаза типа IIa существенно изменяют свою дефектно-примесную структуру, что отражается в спектрах оптического поглощения и ЭПР и позволяет получать алмазы фантазийных цветов.

Ключевые слова: НРПТ-алмаз; алмаз типа IIa; радиационные дефекты.

IRRADIATION OF HIGH-ENERGY ELECTRONS OF TYPE IIa HPHT-DIAMONDS

A. V. Konovalova¹, O. V. Ignatenko¹, I. I. Azarko²,
V. K. Tochilin¹, E. V. Tochilin¹

¹⁾ SSPA "Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science", Minsk, Petrusya Brovki St., 19, 220072 Minsk, Belarus,

²⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: A. V. Konovalova (konovalovaalex@gmail.com)

Optical and paramagnetic properties of diamond single crystals synthesized by the HPHT method with the addition of nitrogen getters in the Fe-Al-C system were studied at room temperature. Absorption spectra (in the single-phonon and visible regions) and electron paramagnetic resonance were measured on the initial crystals, after their irradiation with electrons (energy 4 MeV, doses $1.2 \cdot 10^{17}$ e/cm² and $2.6 \cdot 10^{17}$ e/cm²) and after isochronous annealing of the irradiated diamonds in vacuum. It was shown that such treatment significantly changes the defect-impurity structure of type IIa diamond crystals, which is reflected in the optical absorption and EPR spectra and allows obtaining diamonds of fancy colors.

Key words: HPHT-diamond; diamond IIa type; radiation defects.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение радиационных дефектов представляет большой интерес для современной физики алмаза из-за перспектив направленного изменения свойств алмазов для их практических высокотехнологичных применений [1–3]. Облучение ускоренными электронами позволяет ввести в кристалл большое количество дефектов при хорошо контролируемых условиях. Облучение высокоэнергетическими электронами не создает очагов аморфной фазы или нанопор, а приводит к образованию только точечных дефектов.

Последующий высокотемпературный отжиг приводит к перемещению первичных радиационных дефектов и существенной перестройке всего дефектно-примесного состава алмаза.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В ходе эксперимента было исследовано 10 монокристаллов алмаза, синтезированных методом НРНТ в области термодинамической стабильности алмаза путем постепенной перекристаллизации углерода, растворенного в расплавленном металле. Синтез осуществлялся в течение 100 часов в системе роста Fe-Al-C. В результате были получены практически бесцветные алмазы физического типа IIa весом около 1 карата.

Далее кристаллы облучались при комнатной температуре ускоренными электронами с энергией 4 МэВ. Образцы располагались перпендикулярно пучку электронов, набранная доза составила $1,2 \cdot 10^{17}$ эл/см² для образцов № 1–5 и $2,6 \cdot 10^{17}$ эл/см² для образцов № 6–10.

Отжиг всех алмазов осуществлялся в безвоздушной атмосфере при температуре 900 °С в течение нескольких часов.

Оптические характеристики кристаллов исследовались с использованием двулучевого спектрофотометра Cary 300 (Varian, США) и ИК-спектрометра Nicolet-740 (Nicolet, США), все спектры регистрировались при комнатной температуре.

Исследование методом электронного парамагнитного резонанса проводилось на спектрометре «RadioPAN SE/X-2543» с частотой СВЧ излучения 9.3 ГГц и при модуляции магнитного поля с частотой 100 кГц при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

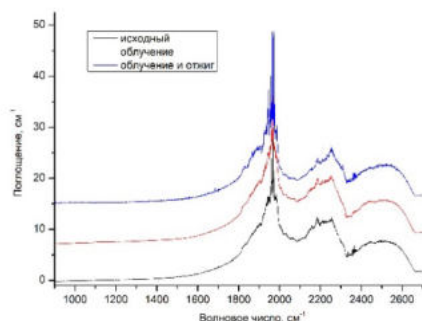
На рисунке 1, а представлена фотография одного из синтезированных кристаллов. Поскольку во всех синтезированных алмазах отсутствовало ИК-поглощение в однофононной области, а регистрировалось лишь собственное решеточное поглощение (рисунок 1, б), все кристаллы были отнесены к типу IIa.

Также для всех исходных образцов наблюдался ярко выраженный край фундаментального поглощения в УФ диапазоне вблизи 225 нм (рисунок 2) и полоса УФ поглощения при 270 нм с интенсивностью $0,6\text{--}0,7 \text{ см}^{-1}$, что соответствует поглощению алмазов с небольшой концентрацией С-дефектов (одиночные атомы азота в положении замещения).

В результате облучения ускоренными электронами кристаллы приобрели зеленовато-голубой цвет, насыщенность которого увеличивалась с увеличением дозы облучения (рисунок 3, а).

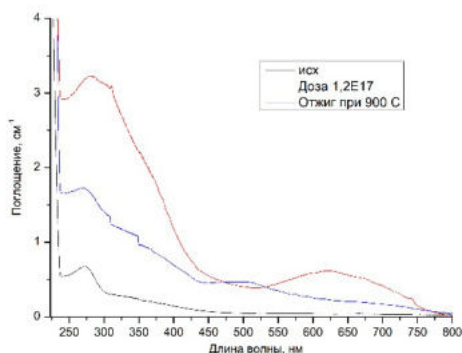


a

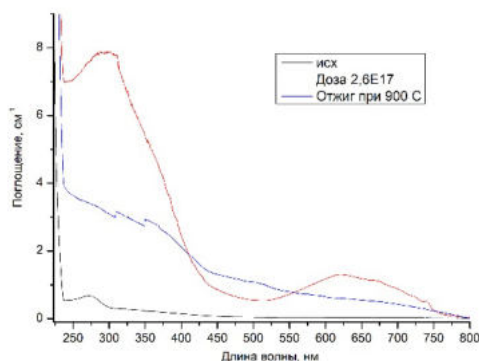


б

Рис. 1. Фотография исходного образца алмаза (*a*) и ИК-спектры образцов на различных этапах обработки (*б*)



a



б

Рис. 2. Спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах образцов № 1–5 (*a*) и № 6–10 (*б*) на различных стадиях обработки

На ИК-спектрах облучение алмазов не отразилось. В УФ и видимом диапазонах появилась система GR1 (БФЛ при 741 нм/1,673 эВ, максимум полосы при 620–640 нм), связанная с изолированными вакансиями в нейтральном (V^0) зарядовом состоянии (рисунок 2). Интенсивность линии при 741 нм увеличивалась с повышением дозы облучения. Также произошло смещение края поглощения до 226 нм для образцов № 1–5 с дозой $1,2 \times 10^{17}$ эл/см² и до 229 нм для образцов № 6–10 с дозой $2,6 \times 10^{17}$ эл/см², что, по-видимому, связано с образованием в облученных кристаллах кроме нейтральных также и отрицательно заряженных вакансий (дефекты ND1).

После отжига кристаллы № 1–5 приобрели розовый цвет, а кристаллы № 6–10 – коричневатого-розовый (рисунок 3, *б*). При этом в однофоновной области спектров изменений не произошло. Край фундаментального поглощения сместился до 224 нм и 226 нм для образцов № 1–5 и № 6–10, соответственно. Полностью отождилась система GR1 с образованием NV-дефектов, характеризующихся широкой полосой поглощения в области 450–650 нм.

В спектрах ЭПР для всех исходных кристаллов в диапазоне магнитных полей от 328 до 338 мТл наблюдался слабый сигнал Р1-центра (С-дефект), состоящий из центральной компоненты и равноудаленных боковых компонент (рисунок 4, *a*). Для облученных образцов интенсивность сигнала центральной компоненты значительно увеличивалась и не зависела от ориентации образца в магнитном поле, также наблюдалось

усиление сигнала центральной компоненты при увеличении мощности СВЧ излучения в резонаторе (рисунок 4, б). В спектрах отожженных алмазов регистрировалось уменьшение интенсивности сигнала Р1-центра почти до исходных значений. Вероятнее всего, центральная линия в облученных образцах включает в себя не только сигнал от Р1-центра, но и от отрицательно заряженных вакансий (дефекты ND1) и других радиационных дефектов [4].

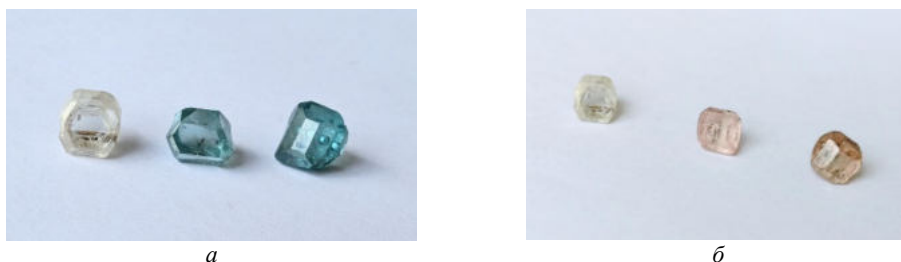


Рис. 3. Фотографии образцов: а – облученных алмазов; б – отожженных алмазов

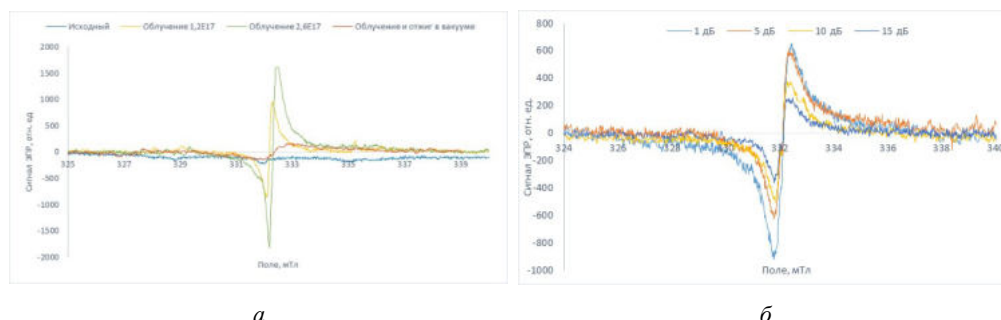


Рис. 4. Спектры ЭПР одного из образцов: а – на различных стадиях обработки; б – облученного с дозой $2,6 \times 10^{17}$ эл/см² при различной мощности СВЧ резонатора

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Доза облучения высокоэнергетическими электронами малоазотистых НРНТ-алмазов существенно влияет на интенсивность линии поглощения дефекта GR1 и наблюдаемого сдвига края собственного поглощения. В спектрах ЭПР облученных образцов регистрировался сигнал, совпадающий с положением центральной компоненты Р1-центра, однако интенсивность которого непосредственно зависела от дозы облучения. В результате отжига в вакууме при 900 °С были получены розовые алмазы, содержащие NV-дефекты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Mainwood, A. Recent developments of diamond detectors for particles and UV radiation / A. Mainwood // *Semiconductor Science and Technology*. – 2000. – Т. 15, № 9. – R55-R63.
2. Tapper, R. J. Diamond detectors in particle physics / R. J. Tapper // *Semiconductor Science and Technology*. – 2000. – Т. 63, № 8. – С. 1273–1316.
3. Wort, C. J.H. Diamond as an electronic material / C. J.H. Wort, R. S. Balmer // *Materials Today*. – 2008. – Т. 11, 1-2. – С. 22–28.
4. Twitchen, D. J. Correlation between ND1 optical absorption and the concentration of negative vacancies determined by electron paramagnetic resonance (EPR) / D. J. Twitchen [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Т. 8, 8-9. – С. 1572–1575.