

05;02;12

Трансформация дефекта GR1 в природном алмазе типа IIa при его отжиге

© А.Г. Алексеев, В.Н. Амосов, А.В. Красильников,
С.Н. Тугаринов, В.В. Фрунзе, А.Ю. Цуцких

Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
(ТРИНИТИ)

Поступило в Редакцию 28 декабря 1999 г.

На основе данных, полученных из экспериментального изотермического отжига облученного в ядерном реакторе алмаза типа IIa при 550°C, проведены расчеты понижения концентрации нейтрального вакансионного дефекта с бесфононной линией (БФЛ) 741 nm, называемого GR1, и роста концентрации производного дефекта H3 (БФЛ 503.2 nm) для времени отжига 0 ÷ 300 h и температур 100 ÷ 900°C. Показано, что при использовании (для быстрой и медленной компонент трансформации дефекта GR1) значения активации $E_m = 2.43$ eV отжиг дефекта GR1 и рост производного дефекта H3 реально наблюдаются с 450°C, а граничной является температура отжига 400°C. При температурах 900 ÷ 700°C вклад быстрой компоненты прекращается по истечении времени отжига 0.002 ÷ 0.251 h и отжиг дефекта GR1 определяется в дальнейшем медленной компонентой.

Цель эксперимента — выяснить способность к восстановлению электрических свойств облученного нейтронами алмазного материала посредством отжига. Показателем изменений в материале были дефекты, линии которых наблюдаемы в спектре оптического поглощения. Была предпринята попытка связать потерю электрических свойств с дефектами структуры материала.

Цель работы — представить динамику концентрации дефекта GR1 и генерации концентрации производного дефекта H3 при изотермических отжигах в широком спектре температур после облучения нейтронами для дальнейшего анализа, который выходит за рамки данной работы.

В облученном в ядерном реакторе ИР-8 образце природного алмаза было наработано множество дефектов, в том числе дефект GR1. Флюенсы быстрых нейтронов составили $1.5 \cdot 10^{17}$ и $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ для энергии $E > 3 \text{ MeV}$ и $E > 100 \text{ keV}$ соответственно, флюенс тепловых нейтронов — $1.97 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, доза γ -излучения — 3 Grad.

Наблюдаемый дефект GR1 представляет собой нейтральную вакансию [1], т.е. нольмерный дефект по Шоттке, и он наиболее прост для диагностики и интерпретации результатов. При нагреве кристалла подвижность дефекта возрастает настолько, что миграция его по образцу приводит к его выходу на одно-, двух- и трехмерные дефекты (например, аннигиляция, выход под экстраплоскость дислокаций, границу кристалла или любую полость). Это означает его гибель в образце, а также образование устойчивых агломератов с другими дефектами, как собственными, так и примесными, например с A-дефектом (двухатомный азотный примесный дефект), что приводит к его трансформации, в данном случае в H3 [3].

Известно, что отжиг вакансионного дефекта GR1 в материале пропорционален температуре и трансформации линий поглощения легко наблюдаются уже при температуре 550°C при сравнительно малых временах отжига, а при 600°C наблюдался его распад [3]. По этой причине в эксперименте для изотермического отжига алмазного образца были выбраны температура 550°C и время отжига несколько десятков часов с интервалами по 10 h. Отжиг проводился при вакууме $6 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$. Нами был проведен эксперимент и выполнены расчеты как отжига дефекта GR1, так и нарастания производного дефекта H3.

Наличие дефектов и их количественное содержание контролировались по спектру поглощения в видимом диапазоне. Для ослабления фоновых колебаний решетки кристалла спектры снимались при азотной температуре. Концентрацию A_{GR1} дефекта GR1 определяли по площади под пиком в спектре поглощения.

Трансформация дефекта GR1 (нормированного на единицу) во времени при изотермическом отжиге может быть представлена суммой двух экспоненциальных функций [4], отображающих ее двухкомпонентный механизм:

$$A_{\text{GR1}} = (a_1/(a_1 + a_2)) \cdot \exp(-t/\tau_{\text{fast}}) + (a_2/(a_1 + a_2)) \cdot \exp(-t/\tau_{\text{slow}}). \quad (1)$$

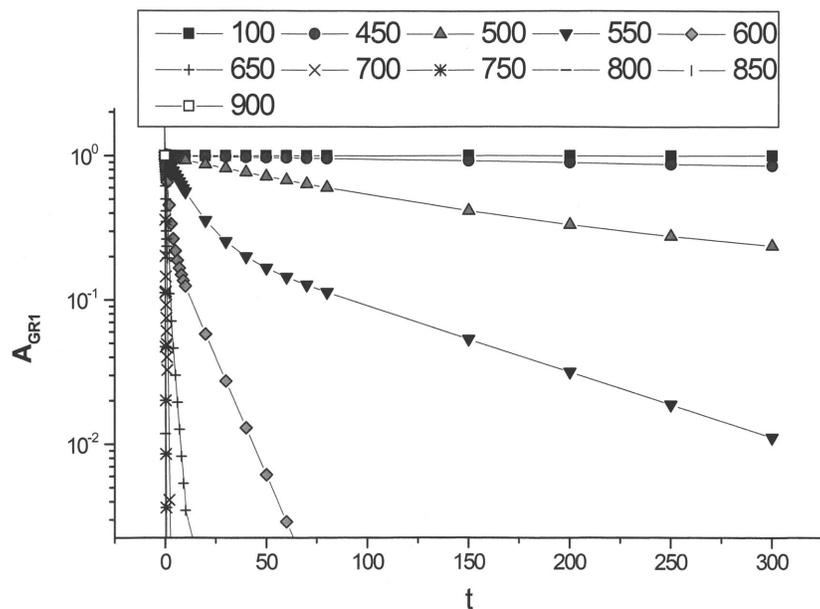


Рис. 1. Отжиг дефекта GR1 в облученном алмазе типа IIa при различных температурах его отжига ($^{\circ}\text{C}$) во временном интервале $0 \div 300$ h.

Построение экспериментальной кривой в полуграфическом масштабе (рис. 1) позволило выделить медленную, а затем быструю компоненту и представить зависимость отжига дефекта GR1 (нормированного на единицу) после проведения изотермического отжига природного алмаза типа IIa при 550°C длительностью t (h):

$$A_{\text{GR1}} = 0.74 \cdot \exp(-t/12.34) + 0.26 \cdot \exp(-t/94.98). \quad (2)$$

Здесь быстрая компонента характеризуется периодом времени $\tau_{\text{fast}} = 12.34$ h, а медленная — $\tau_{\text{slow}} = 94.98$ h.

По экспериментальным данным изотермического отжига при 550°C были определены константы τ_{fast} и τ_{slow} (h), характеризующие для любой другой абсолютной температуры T отжига двухкомпонентный

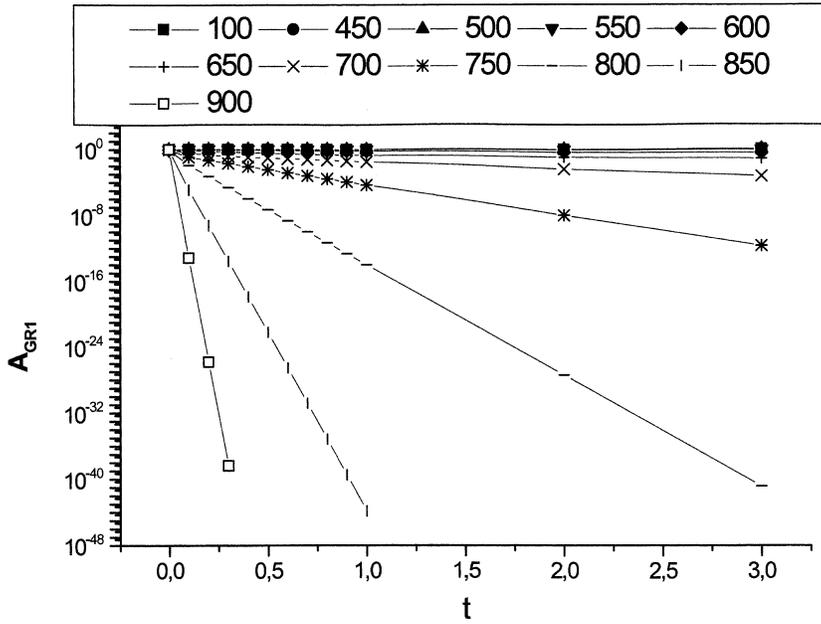


Рис. 2. Отжиг дефекта GR1 в облученном алмазе типа IIa при различных температурах его отжига ($^{\circ}\text{C}$) для времени отжига $0 \div 3$ h.

процесс трансформации полосы GR1 алмаза типа IIa:

$$\tau_{fast} = \tau_{0,fast} \cdot \exp(E_m / (k_B \cdot T)) = 1.623 \cdot 10^{-14} \cdot \exp(28\,200/T), \quad (3)$$

$$\tau_{slow} = \tau_{0,slow} \cdot \exp(E_m / (k_B \cdot T)) = 1.249 \cdot 10^{-13} \cdot \exp(28\,200/T), \quad (4)$$

где энергия активации миграции вакансии $E_m = 2.43$ eV [5], постоянная Больцмана $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K.

Эти данные послужили основой при проведении расчетов A_{GR1} по формуле (1) с учетом коэффициентов 0.74 и 0.26 формулы (2) для температур $100 \div 900^{\circ}\text{C}$. Из расчетных кривых (рис. 2) видно, что при возрастании температуры до 800°C и более GR1 линия пропадает при отжиге в течение одного часа и менее, что согласуется с данными работы [5]. Убывание дефекта GR1 для температур $900 \div 700^{\circ}\text{C}$ имеет

вид прямых (рис. 2) во временном интервале $0 \div 3$ h, что объясняется влиянием только медленной компоненты, т.е. наличием одной экспоненты. Воздействие быстрой компоненты, заметно влияющее на общую убыль дефекта GR1, происходит за время отжига $t \cong 4\tau_{fast}$ и для температур 900, 800 и 700°C время отжига составляет 6.5; 61.2 s и 15.1 min соответственно. Отжиг при столь малом временном промежутке может оказаться затруднительным вследствие инерционности и конструктивной особенности печи.

Для температур 650 и 550°C влияние быстрой компоненты (рис. 1) прослеживается до времени отжига $t \cong 4\tau_{fast} \cong 1.2$ и 50 h соответственно, а затем на убыль дефекта GR1 оказывает влияние только медленная компонента. Поэтому для времени отжига $t > 1.5$ и > 60 h (при температурах 650 и 550°C соответственно) кривая снижения концентрации дефекта для каждой из этих температур имеет вид прямой в полулогарифмической сетке координат.

Обе стадии прослеживаются для температур 500 ÷ 450°C во всем временном интервале $0 \div 300$ h, рассмотренном нами, так как время отжига $t \cong 4\tau_{fast}$, равное соответственно 452.8 и 5644 h для этих температур, больше 300 h.

В диапазоне температур 400 ÷ 100°C, как следует из рис. 1, дефект GR1 в алмазе типа Па практически не отжигается и температуру 400°C можно считать пограничной для трансформации дефектов GR1.

Использование энергии активации $E_m^f = 1.68$ eV [5] для быстрой компоненты и $E_m = 2.43$ eV для медленной компоненты приведет к более медленному отжигу GR1, поскольку $\tau_{fast} = 6.356 \cdot 10^{-10} \exp(19500/T)$. Например, при температуре отжига $T = 973$ K (700°C) и $E_m^f = 1.68$ eV период времени $\tau_{fast} = 0.3200$ h (а не 0.0627 h, как при $E = 2.43$ eV), что примерно соответствует $\tau_{fast}(E_m = 2.43 \text{ eV}) = 0.3013$ h при температуре отжига $T = 923$ K (650°C), т.е. произойдет сдвиг на 50° по температуре. Существование двух значений E_m и E_m^f , остающееся загадкой по настоящее время [5], оказывает слабое влияние на результаты расчетов.

Накопление дефекта H3 описывается следующей нормированной на единицу формулой, полученной на основе проведенного эксперимента при 550°C и использовании периодов времени быстрой и медленной компонент τ_{fast} и τ_{slow} для убыли дефекта GR1:

$$A_{H3} = 1 - 0.74 \cdot \exp(-t/12.34) - 0.26 \cdot \exp(-t/94.98). \quad (5)$$

Кривые накопления дефекта H3, рассчитанные по формуле

$$A_{H3} = 1 - 0.74 \cdot \exp(-t/\tau_{fast}) - 0.26 \cdot \exp(-t/\tau_{slow}) \quad (6)$$

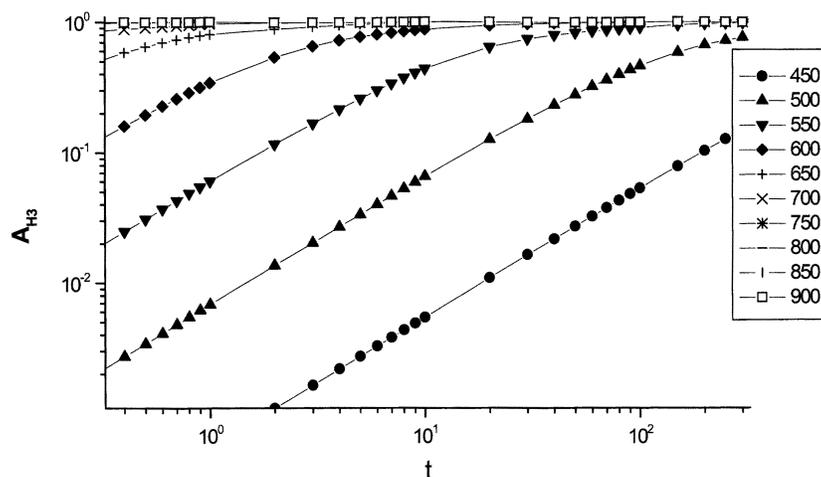


Рис. 3. Накопление дефекта НЗ в облученном алмазе типа IIa при различных температурах его отжига ($^{\circ}\text{C}$) во временном интервале $0 \div 300$ h.

и приведенные на рис. 3 в логарифмических осях, имеют вид прямых, с хорошей точностью соответствующих семейству функций типа $f(t) = \text{const} \cdot t$, — аппроксимации для интервалов времени отжига, уменьшающихся от 300 h при температуре 450°C до, например, одного часа при температуре 600°C . Затем кривые выходят на плато — единицу. Прямая пропорциональность времени отжига понятна. Действительно, для малых значений экспонент при разложении их в ряд и ограничении двумя членами разложения из формулы (6) имеем приближенно для любой температуры отжига примененного образца из природного алмаза типа IIa:

$$A_{\text{НЗ}} = (0.74 \cdot \tau_{\text{slow}} + 0.26 \cdot \tau_{\text{fast}}) \cdot t / (\tau_{\text{fast}} \cdot \tau_{\text{slow}}). \quad (7)$$

Так, например, для температуры 550°C накопление дефекта НЗ (рис. 3) для времени отжига $t \leq 3$ h по формуле (7) представляется приближенно в виде $A_{\text{НЗ}} = 6.270 \cdot 10^{-2} \cdot t$. При этом максимальная погрешность в определении $A_{\text{НЗ}}$ (для $t = 3$ h) по приближенной формуле (7) составляет 12%.

В связи с тем что отжиг НЗ [1] начинается с $T > 1073$ K (800°C), поправка в расчетах на убыль НЗ не вводилась.

Доля образовавшегося дефекта НЗ (при $t \rightarrow \infty$) $A_{\text{НЗ}}^{\infty} = 0.644 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ от отжигаемого начального значения дефекта GR1 $A_{\text{GR1}}^0 = 3.841 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ составляет $\approx 17\%$.

В данной работе мы показали, что проведенный изотермический отжиг при 550°C облученного в ядерном реакторе алмаза типа Па позволил получить исходные данные для расчетов концентрации дефектов GR1 и НЗ в диапазоне температур $100 \div 900^{\circ}\text{C}$. Для температуры 550°C результаты по отжигу GR1 и росту НЗ не зависят, естественно, от принятых значений энергии активации миграции вакансии, поскольку эти значения скрыты в $\tau_{\text{fast}} = 12.34$ и $\tau_{\text{slow}} = 94.98 \text{ h}$, полученных при обработке экспериментальных данных.

Отмечено, что значительное понижение концентрации GR1 происходит за время отжига $t \cong 4\tau$ (по аналогии, например, с радиоактивным распадом, что естественно, так как трансформация GR1 и радиоактивный распад математически трактуются одинаково). Таким образом, если доминирует быстрая компонента ($700 \div 900^{\circ}\text{C}$), то время отжига можно ограничить $t \cong 4\tau_{\text{fast}}$ и $t \cong 4\tau_{\text{slow}}$ в противоположном случае.

Авторы весьма благодарны персоналу ядерного реактора ИР-8 Российского научного центра "Курчатовский институт" за содействие в проведении работы и Ю.А. Кашуку за дозиметрический контроль облученных алмазных образцов.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 447).

Список литературы

- [1] *Природные алмазы России* / Под ред. В.Б. Кваскова. М.: Полярон, 1997. 304 с.
- [2] *Davies G., Nazare M.H.* // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. V. 13. N 22. P. 4127–4136.
- [3] *Davies G., Lawson S.C., Collins A.T.* et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 13157–13170.
- [4] *Davies G., Collins A.T.* // Diamond and Relat. Mater. 1993. N 2. P. 80–86.
- [5] *Allers L., Collins A.T., Hiscock J.* // Diamond and Relat. Mater. 1998. N 7. P. 228–232.