

Оптические и парамагнитные свойства облученных электронами и отожженных кристаллов синтетического алмаза

© Н.А. Поклонский[¶], Г.А. Гусаков*, В.Г. Баев^{¶¶}, Н.М. Лапчук

Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Республика Беларусь

* Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко

Белорусского государственного университета,
220064 Минск, Республика Беларусь

(Получена 8 июля 2008 г. Принята к печати 18 июля 2008 г.)

При комнатной температуре исследованы оптические и парамагнитные свойства синтетических монокристаллов алмаза, выращенных методом температурного градиента в аппаратах высокого давления в системах растворителей-катализаторов (Co, Fe) и (Ni, Fe). Измерены спектры оптического поглощения (длины волн $\lambda = 400\text{--}800\text{ нм}$) и электронного парамагнитного резонанса на исходных кристаллах, после их облучения электронами (энергия 6 МэВ, флюенс $1.5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$) и после изохронного (60 мин) термического отжига облученных алмазов в вакууме. Показано, что при такой обработке кристаллы алмаза, синтезированные с различными металлами-катализаторами (кобальт/никель), имеют схожие оптические свойства, но различные парамагнитные. Результаты, полученные методами инфракрасной спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса, совпадают для радиационных дефектов и различаются для азотных центров (P1-центр и обменно-связанные пары атомов азота). В спектрах электронного парамагнитного резонанса исследуемых образцов до температур отжига 1273 К (для кобальта) и 1073 К (для никеля) наблюдались широкие линии, обусловленные остаточной примесью металлов-катализаторов, которые сопровождалась искажением спектра парамагнитного азота, выраженным в виде наклона сигналов относительно нулевой линии.

PACS: 61.72.Hh, 61.80.Fe, 76.30.Lh, 78.20.Ci, 81.05.Uw, 81.40.Ef

1. Введение

Алмазы различного структурного качества находят применение как рабочее вещество детекторов ионизирующих излучений (см., например, обзоры [1,2]). Дальнейшее развитие электронного приборостроения на алмазе [3] сдерживается недостатком знаний о собственных и примесных дефектах в алмазе [4], т.е. связано с проблемой получения высококачественного синтетического материала и развитием методов его характеристики. Одним из способов синтеза монокристаллов является метод температурного градиента с использованием различных металлов-катализаторов. Однако влияние ферромагнитной остаточной примеси как в качественном аспекте (никель/кобальт), так и в количественном на электронную подсистему дефектов в различных температурных режимах не изучено, что сдерживает применение таких кристаллов в полупроводниковой электронике.

Для получения информации о дефектах в синтетических алмазах удобно использовать их облучение ионизирующим излучением с последующим изохронным термическим отжигом в вакууме. При отжиге кристалла подвижность радиационных дефектов возрастает, что приводит к образованию ассоциатов дефектов. Радиационно-термические технологии позволяют, сохраняя химический состав алмаза, изменять структуру и магнитные свойства его дефектов [5]. Облучение высокоэнергетическими электронами не создает очагов аморфной фазы

или нанопор, а приводит к образованию только точечных дефектов. Актуальность этих исследований обусловлена тем, что понимание роли собственных дефектов, атомов примесей, а также их ассоциатов в формировании свойств алмазов все еще далеко от желаемого уровня [6].

Цель данной работы заключалась в исследовании методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свойств облученных электронами и отожженных в вакууме монокристаллов алмаза, синтезированных в системах $\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{--C}$ и $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{--C}$.

2. Объекты и методика эксперимента

Объектами исследования являлись монокристаллы синтетического алмаза, выращенные методом температурного градиента с использованием беспрессовых аппаратов высокого давления типа „разрезная сфера“ по БАРС-технологии на предприятии „Адамас-БГУ“ [7]. Калибровка по давлению при синтезе производилась в холодном виде по фазовым переходам в халькогенидных материалах. Температура в реакционной зоне контролировалась термодарой, и вводилась поправка на давление. Образец № 471 массой 0.73 карат (далее #1) был синтезирован в системе $\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{--C}$ при температуре $T_s = 1873\text{ К}$ и стабилизирующем давлении $P_s = 5.7\text{ ГПа}$, а образец № 8019 массой 0.51 карат (далее #2) в системе $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{--C}$ при $T_s = 1773\text{ К}$ и $P_s = 5.4\text{ ГПа}$. Время синтеза каждого кристалла — 65 ч. Характеризация подобных образцов представлена в работах [8–10].

[¶] E-mail: poklonski@bsu.by

^{¶¶} E-mail: vadimbayev@tut.by

Кристаллы синтетического алмаза облучались электронами со средней энергией $E = 6$ МэВ и дозой (флюенсом) $\Phi = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Облученные образцы подвергались изохронному термическому отжигу в графитовом тигле в вакууме в течение 1 ч в диапазоне температур $T_a = 573\text{--}1373$ К с интервалом 100 К.

Исследование поглощения света образцами алмаза в диапазоне длин волн $\lambda = 0.2\text{--}25$ мкм проведено при комнатной температуре на спектрометре Cary 500 (Varian, США) и фурье-спектрометре Nicolet 460 (Nicolet, США).

Спектры ЭПР кристаллов алмаза регистрировались на спектрометре „RadioPAN SE/X-2543“ (частота СВЧ излучения 9.3 ГГц) при модуляции магнитного поля с частотой 100 кГц. Измерение индукции постоянного (поляризующего) магнитного поля проводилось ЯМР-магнитометром, измерение частоты СВЧ излучения в H_{102} -резонаторе — частотомером. Для контроля добротности резонатора, калибровки компоненты СВЧ излучения и настройки фазы регистрации сигнала ЭПР относительно фазы модуляции магнитного поля использовался размещенный на стенке H_{102} -резонатора кристалл рубина (Ru). Исследуемые монокристаллы алмаза помещались в центр резонатора. Измерения ЭПР проводились при комнатной температуре в темноте на воздухе. Мощность СВЧ излучения в резонаторе выбиралась такой, чтобы не происходило насыщения сигнала исследуемых парамагнитных центров.

3. Результаты оптической спектроскопии и их обсуждение

По данным инфракрасной спектроскопии, исходные образцы синтетического алмаза относятся к смешанному типу Iab, т.е. примесь азота в них присутствует как в форме одиночных атомов в положении замещения атома углерода (С-дефект, иначе P1-центр), так и в форме пар атомов в соседних замещающих положениях (А-дефект). Концентрация С- и А-дефектов в образце #1 составила $1.5 \cdot 10^{19}$ и $1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а в образце #2 — $2.0 \cdot 10^{19}$ и $0.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Определение концентрации азота осуществлялось с использованием метода внутреннего стандарта [11]. В этом методе в качестве эталона используется двоякая полоса решеточного поглощения алмаза вблизи 2000 см^{-1} (считается, что на этой частоте коэффициент поглощения равен 12.5 см^{-1}).

В видимом диапазоне спектра (см. вставки на рис. 1) в исследуемых образцах наблюдается резкий рост оптической плотности D в сине-фиолетовой области, связанный с поглощением света С-дефектами. Край примесного поглощения образцов #1 и #2 лежит в диапазоне 470–475 нм. Для образца #2 дополнительно наблюдается система полос поглощения с основной полосой при 658 нм, соответствующая содержащим никель дефектам кристаллической решетки [12].

В результате облучения электронами со средней энергией $E = 6$ МэВ и дозой $\Phi = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в спектрах поглощения образцов произошли существенные изменения. На рис. 1, а и б приведены разностные спектры оптической плотности ΔD , полученные в результате вычитания спектра оптической плотности исходного образца из спектра оптической плотности образца, прошедшего электронное облучение и соответствующую термообработку в вакууме. После облучения в спектрах обоих кристаллов появляется широкая интенсивная полоса с максимумом на длине волны $\lambda_m \approx 610$ нм, которая связана с электронно-колебательными состояниями дефекта GR1 (нейтральная вакансия) [12]. Характерная для этого дефекта узкая бесфонная линия ($\lambda_m = 740.9$ нм) при комнатной температуре, как правило, не проявляется. Край примесного поглощения для обоих образцов смещается примерно на 30–35 нм в длинноволновую область, что, по-видимому, связано с образованием в облученных кристаллах кроме нейтральных также и отрицательно заряженных вакансий (дефекты ND1) [13].

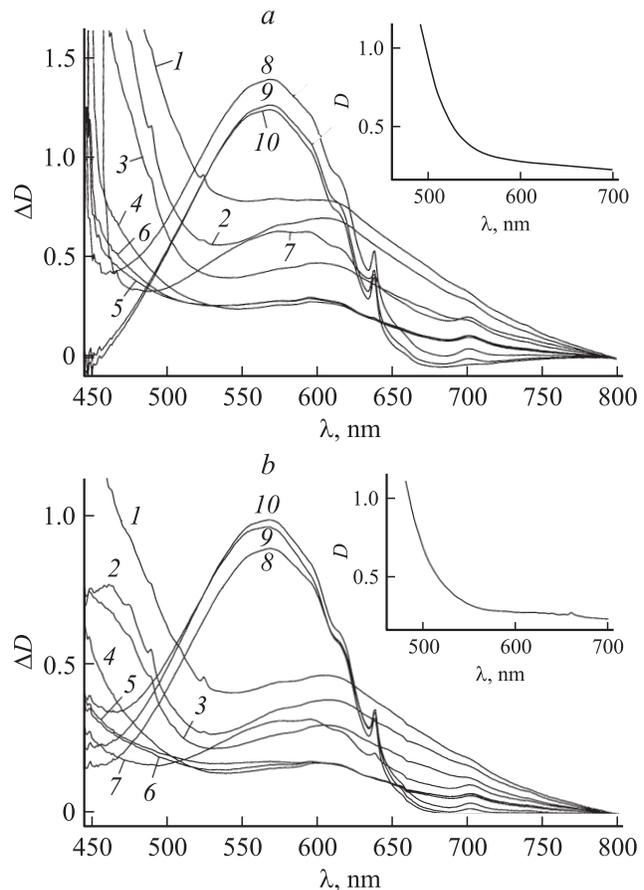


Рис. 1. Разностные спектры оптической плотности ΔD кристалла #1 (а) и кристалла #2 (б), полученные вычитанием спектра исходного образца из спектров образцов, облученных электронами, без последующего отжига (1) и отожженных в вакууме при температурах $T_a = 573$ (2), 673 (3), 773 (4), 873 (5), 973 (6), 1073 (7), 1173 (8), 1273 (9) и 1373 К (10). На вставках — спектры оптической плотности исходных кристаллов в диапазоне длин волн $\lambda = 450\text{--}700$ нм.

Эти дефекты характеризуются широкой полосой поглощения с бесфонной линией при $\lambda_m = 393.6$ нм. Оценки, сделанные на основании анализа формы полосы поглощения дефектов *ND1* и наблюдаемого сдвига края примесного поглощения в облученных кристаллах, показывают, что для обоих образцов отрицательно заряженные вакансии *ND1* доминируют над нейтральными *GR1* (особенно для образца #1). Этот эффект характерен для кристаллов алмаза с высоким содержанием *C*-дефектов [14].

На сдвиг края примесного поглощения кристаллов алмаза могут оказывать влияние и другие радиационные дефекты. Так, в спектрах исследуемых кристаллов после облучения наблюдается возникновение слабой полосы с $\lambda_m = 523.6$ нм. Ответственные за полосу дефекты характерны для облученных кристаллов типа *Ib* и представляют собой междузельный атом углерода, связанный с атомом азота [12].

Отметим, что в результате облучения образцов алмаза #1 и #2 возникает слабая размытая полоса поглощения с максимумом при $\lambda_m \approx 701$ нм. Такие полосы часто наблюдаются для кристаллов синтетического алмаза, выращенных с использованием никеля в качестве металла-катализатора. Поэтому они в [12] приписываются содержащим никель дефектам решетки. Однако в нашем случае полоса с $\lambda_m = 701$ нм в равной степени возникла после облучения электронами как в кристалле #2, содержащем примесь никеля, так и в кристалле #1, выращенном в отсутствие никеля. Отсюда следует, что эта полоса соответствует радиационному дефекту, связанному с собственным междоузлем и(или) вакансией.

Изменения, происходящие в спектрах оптического поглощения кристаллов алмаза #1 и #2 в результате облучения и термообработки, имеют схожий характер. Всего в исследуемом интервале температур отжига $T_a = 573$ – 1373 К можно выделить три характерных диапазона температур.

1. В интервале от 573 до 873 К изменения происходят в основном вблизи края поглощения (рис. 1, кривые 1–4). Так, при $T_a = 573$ К полностью исчезает полоса при 523.6 нм, но появляется новая полоса при 489 нм. Эта полоса также соответствует дефектам (междузельный атом углерода) + (атом азота в узле решетки). Наблюдаемая картина согласуется с литературными данными [15,16], где указывается, что ответственные за полосу с $\lambda_m = 523.6$ нм дефекты полностью отжигаются при $T_a \geq 523$ К. Дефекты, определяющие полосу с $\lambda_m = 489$ нм, образуются при $T_a \geq 373$ К, а интенсивность полосы поглощения достигает максимума при $T_a = 523$ К. Отметим, что, согласно [16,17], эти дефекты полностью отжигаются при $T_a \geq 623$ К, однако в нашем эксперименте полоса поглощения с $\lambda_m = 489$ нм наблюдается и в кристаллах, отожженных при $T_a = 673$ К. Полностью эта полоса исчезает при $T_a = 773$ К. Указанные выше изменения происходят на фоне постепенного сдвига края примесного поглощения кристаллов в коротковолновую область, что, по-

видимому, связано с отжигом дефектов *ND1*. Согласно [18], отрицательно заряженные вакансии полностью отжигаются при $T_a = 773$ К. Однако в нашем эксперименте стабилизация края поглощения наблюдалась после отжига при $T_a = 873$ К. В данном температурном интервале происходило и некоторое уменьшение интенсивности полосы, связанной с дефектами *GR1*. Скорее всего, часть нейтральных вакансий рекомбинирует с междузельными атомами.

2. В интервале температур отжига $T_a = 873$ – 973 К наблюдается стабилизация края поглощения и никаких существенных изменений в спектрах поглощения кристаллов не происходит (рис. 1, кривые 4, 5). Можно отметить лишь незначительное увеличение при $T_a = 973$ К поглощения в области 500–600 нм для кристалла #2, по-видимому, вызванное образованием некоторого количества дефектов, ответственных за полосу с $\lambda_m = 575$ нм (комплекс вакансии + (атом азота в нейтральном зарядовом состоянии)).

3. При температурах отжига $T_a \geq 1073$ К наблюдается (рис. 1, кривые 6–10) резкое уменьшение поглощения образцов #1 и #2, связанного с дефектами *GR1*, и регистрируется образование комплексов вакансии + (атом азота в отрицательно заряженном состоянии), характеризующихся широкой полосой поглощения в области 450–650 нм с бесфонной линией при 637 нм [12]. Интенсивность полосы с $\lambda_m = 637$ нм достигает максимума при $T_a = 1273$ К, а затем стабилизируется. Таким образом, можно предположить, что в интервале 1073–1273 К нейтральные вакансии полностью отжигаются и(или) связываются с атомами азота. Некоторые различия для кристаллов, выращенных с использованием различных систем металлов-катализаторов, наблюдаются в коротковолновой части спектра. Для кристалла #1 при $T_a \geq 1273$ К положение края собственного поглощения становится таким же, как и в исходном образце. Для кристалла #2 наблюдается дополнительное поглощение при $\lambda \leq 550$ нм, связанное с дефектами, ответственными за полосу с $\lambda_m = 575$ нм. Интенсивность полосы поглощения с $\lambda_m = 701$ нм монотонно увеличивается с ростом температуры термообработки вплоть до 1173 К, затем начинается снижение интенсивности. При $T_a = 1373$ К соответствующие дефекты полностью отжигаются, что позволяет сделать предположение об их вакансионной природе.

Отметим, что, согласно инфракрасным (ИК) спектрам, в результате электронного облучения и последующей термической обработки концентрации *C*- и *A*-дефектов не претерпели серьезного изменения. Проведенные оптические измерения показали близкий характер изменения структуры кристаллов #1 и #2 при облучении ускоренными электронами и высокотемпературном вакуумном отжиге. Можно лишь отметить, что для кристалла #1, выращенного в системе на основе кобальта, образуется больше отрицательно заряженных радиационных дефектов по сравнению с кристаллом #2, выращенном в системе на основе никеля.

4. Результаты спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и их обсуждение

В спектрах ЭПР исходных кристаллов (рис. 2) наблюдаются широкие линии, обусловленные присутствием остаточной примеси металлов-катализаторов. Для образца #1 — линия с фактором спектроскопического расщепления $g = 7.0$ и шириной $\Delta B_{PP} = 160$ мТл, для образца #2 — линия с $g \approx 6.0$ и шириной $\Delta B_{PP} = 75$ мТл, а также линия с $g \approx 3.0$ и $\Delta B_{PP} = 30$ мТл. Наличие в спектрах ЭПР исследуемых образцов широких линий с большими g -факторами обусловлено проявлением магнетизма атомов Fe, Co и Ni, которые встраиваются в решетку алмаза в виде кластеров (два и более атомов) при синтезе монокристаллов (см., например, [19]).

В диапазоне магнитных полей от 328 до 338 мТл (рис. 2) наблюдается сигнал $P1$ -центра — одиночный атом азота в состоянии замещения атома углерода в решетке алмаза (азот в C -форме) — который состоит из центральной компоненты ($g = 2.0024$), обусловленной зеемановским расщеплением, и равноудаленных боковых компонент, обусловленных сверхтонким расщеплением [20]. Количество боковых компонент и их расстояния от центральной компоненты зависят от угла между вектором индукции постоянного поляризующего магнитного поля B и осью симметрии дефекта [21,22]. Также в спектрах ЭПР на расстоянии ± 1.5 мТл от центральной компоненты сигнала $P1$ -центра регистрируются две линии сигнала обменно-связанных ассоциатов азота (промежуточная форма азота между $P1$ - и A -центрами: близко расположенные пары, тройки атомов N и т.д., которые также являются парамагнитными). Наличие в спектрах ЭПР сигнала обменно-связанных пар N–N свидетельствует о содержании в кристаллах алмаза азота в концентрации более $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [17].

На рис. 2 видно искажение первой производной линии поглощения СВЧ излучения атомами азота в парамагнитной форме по магнитной индукции поляризующего магнитного поля B : низкополевая часть смещена вниз, а высокополевая вверх. Если соединить центры всех линий, виден „наклон“ всего спектра относительно нулевой линии (показано пунктиром). Возможной причиной такого искажения спектра является суперпозиция трех линий $P1$ -центров и двух линий обменно-связанных пар, образующая подъем при суммировании (суперпозиции) всех линий спектра. В результате первая производная такого сигнала будет иметь наклон относительно нулевой линии, обусловленный общим подъемом результирующей первообразной сигнала ЭПР. Однако линии поглощения регистрируемых сигналов обменно-связанных пар азота имеют лоренцеву форму, но с уширенными крыльями, так называемый „суперлоренц“ [23]. Такая форма линии приводит к большему подъему первообразной сигнала ЭПР (к большему наклону первой производной сигнала ЭПР), чем при простой суперпозиции линии

резонансного поглощения. По данным работы [23], „суперлоренц“ наблюдается при взаимодействии парамагнитных центров (нескомпенсированных электронных спинов) с большими и малыми временами релаксации. В нашем случае большие времена релаксации имеют центры парамагнитного азота, а малые — остаточная

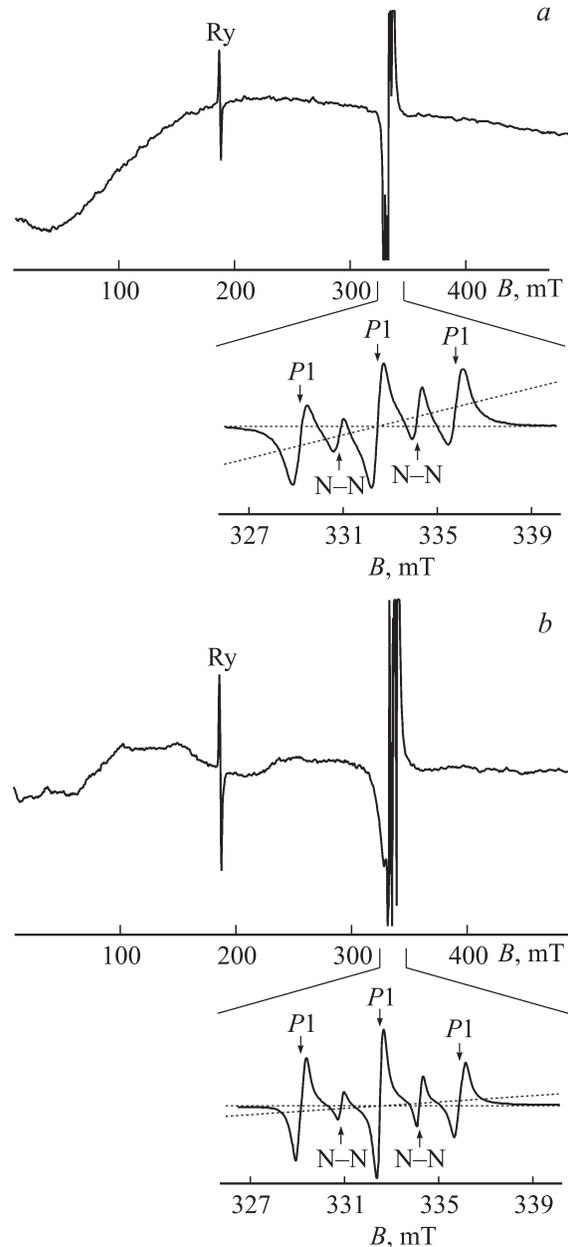


Рис. 2. Спектры ЭПР исходных кристаллов алмаза #1 (a) и #2 (b), синтезированных в системах Co–Fe–C и Ni–Fe–C соответственно. Вектор индукции поляризующего магнитного поля параллелен направлению [100]; скорость сканирования 0.52 мТл/с, амплитуда модуляции 0.1 мТл, мощность СВЧ излучения 70 мВт. Показана линия рубина (Ru). a, b: внизу приведены сигналы $P1$ -центров (азот в C -форме) и обменно-связанных пар атомов азота N–N; скорость сканирования 21 мТл/с, наклонная линия проведена через центры всех пяти линий поглощения.

примесь металла-катализатора в виде ферромагнитных кластеров, напряжения и оборванные углеродные связи (также возможные дислокации) в местах встраивания атомов кобальта и никеля в решетку алмаза при синтезе монокристаллов.

Следует отметить, что значение концентрации $P1$ -центров, определенное методом ЭПР в пределах погрешности 25%, совпало с найденным методом ИК спектроскопии для образца #2 с никелем ($1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и оказалось в 8 раз больше для образца #1 с кобальтом ($1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Завышенное значение концентрации $P1$ -центров может быть связано с уширением первой производной сигнала ЭПР из-за наличия в исследуемых кристаллах алмаза ферромагнитной примеси (металлов-катализаторов). Так как сигнал содержащих кобальт кластеров в спектрах ЭПР имеет большую интенсивность (наклон спектра ЭПР атомов азота), чем сигнал содержащих никель кластеров, уширение в образце #1 будет наблюдаться в большей степени, чем в образце #2. При этом часть изолированных атомов азота может не регистрироваться в спектрах ЭПР, если они находятся в парамагнитном состоянии вследствие захвата электронов с $P1$ -центров вакансиями или(и) остаточной примесью металлов-катализаторов в виде кластеров. В этом случае центры $P1$ трансформируются в центры N^+ , которые ранее регистрировались в кристаллах синтетического алмаза, выращенных в системе с никелем, по появлению в ИК области острого пика поглощения на рамановской частоте 1332 см^{-1} [14,24]. Отметим, что 1332 см^{-1} соответствует максимально возможной частоте собственных колебаний алмазной решетки. Установлено, что наличие данного пика свидетельствует о появлении в кристаллической решетке дефектов с участием атомов никеля, которые захватывают пятый электрон у части дефектов $P1$, преобразуя их в заряженные парамагнитные дефекты N^+ [14]. В кристаллах, синтезированных с участием кобальта, в ИК области острого пика поглощения на рамановской частоте 1332 см^{-1} не наблюдалось [12].

В ИК спектрах исследуемого кристалла алмаза #2, выращенного с участием никеля, пик на частоте 1332 см^{-1} выражен слабо, коэффициент поглощения менее 0.5 см^{-1} , что, по данным работы [14], соответствует концентрации N^+ не более $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Можно предположить, что это связано с присутствием никеля в образце #2 преимущественно в виде ферромагнитных кластеров. При захвате электрона (или нескольких электронов) кластером никеля не будет образовываться никельсодержащий дефект в отрицательно заряженном состоянии, так как избыточный заряд будет перераспределяться по объему металлического кластера. При этом доля N^+ -центров будет зависеть от концентрации ферромагнитных кластеров. Следует отметить, что собственная оптическая активность N^+ -дефекта на данный момент в литературе не описана.

Различие значений концентрации $P1$ -центров в образцах #1 и #2, рассчитанных из данных ЭПР, является

следствием разной доли положительно заряженных парамагнитных одиночных атомов азота в решетке алмаза, которая, в свою очередь, может зависеть от размеров кластеров и(или) их способности захватывать пятый неспаренный электрон атома азота в положении замещения атома углерода.

По данным рентгенографии атомы кобальта [25] встраиваются в решетку алмаза в виде ферромагнитных кластеров больших размеров, чем атомы никеля, (см., например, [19]) при схожих условиях синтеза. Учитывая тот факт, что при синтезе в каталитической смеси с железом кобальт содержится в меньшей атомной пропорции (0.4), чем никель (0.7), можно сделать следующее предположение: хотя кластеры кобальта обладают большими размерами в объеме кристалла, количественно их гораздо меньше, чем кластеров никеля в алмазах, выращенных в системе $Ni_{0.7}Fe_{0.3}-C$. Это подтверждается различием значений g -факторов и интенсивностей ферромагнитных линий в спектрах ЭПР (рис. 2). Нельзя исключить возможности захвата свободного электрона $P1$ -центра ферромагнитным кластером кобальта, но данный эффект будет наблюдаться в значительной степени меньше, чем в кристаллах, содержащих кластеры никеля. В кристаллах алмаза, подвергнутых термической обработке при температуре 2073 К и содержащих изолированные атомы кобальта, авторы работы [26] наблюдали парамагнитные кобальт-азотные центры $O4$ и оптически активные центры при энергии 2.367 эВ (523.9 нм).

Согласно работе [27], при облучении кристаллов синтетического алмаза типа Па электронами с энергией 2 МэВ при 350 и 100 К всегда формируются вакансии и центры $R2$ вместе с ЭПР-центрами $R1$, $R3$ и $R14$. По данным работ [28–30] парамагнитные центры представляют собой следующее: $R1$ — пара параллельных $\langle 001 \rangle$ -расщепленных междоузлий в ближайших соседних положениях, $R2$ — $\langle 001 \rangle$ -расщепленное собственное междоузлие, $R3$ и $R14$ — не охарактеризованные до сих пор собственные дефекты решетки. В спектрах ЭПР облученных электронами образцов наблюдалась система узких линий, занимающая диапазон индукции магнитного поля $\pm 23.4 \text{ мТл}$ по отношению к центральной компоненте $P1$ -центра, которая, по данным литературы, принадлежит радиационным дефектам $R1$, $R2$, $R3$ и $R14$. Наиболее различимым оказался сигнал центров $R2$ ($\langle 001 \rangle$ -расщепленное собственное междоузлие). Для этого центра по данным угловой зависимости сигнала ЭПР были определены ось симметрии $[001]$, фактор спектроскопического расщепления $g = 2.000$ и параметры расщепления в нулевом внешнем магнитном поле $D = 3930 \text{ МГц}$, $E = 0$.

После облучения кристаллов быстрыми электронами широкие линии, обусловленные наличием ферромагнитных кластеров металлов-катализаторов, не претерпели заметных изменений, и наклон по индукции постоянного (поляризуемого) магнитного поля „азотного“ спектра ЭПР, свидетельствующий о „суперлоренцевой“ форме

линии поглощения, сохранился. В то же время количество парамагнитного азота в кристаллах алмаза уменьшилось в 2.2 и 2.4 раза для образцов, синтезированных в системе с кобальтом (#1) и никелем (#2) соответственно. Данный факт свидетельствует об уменьшении числа атомов азота с неспаренными электронными спинами, что может быть вызвано смещением образовавшимися электрически активными радиационными дефектами уровня Ферми (химического потенциала для электронов) к середине запрещенной зоны. С другой стороны, уменьшение количества парамагнитного азота, возможно, также обусловлено захватом вакансиями неспаренных электронов $P1$ -центров и образованием центров N^+ , которые являются непарамагнитными [24]. В работах [31,32] было установлено, что доля таких центров возрастает с увеличением дозы облучения кристаллов алмаза быстрыми электронами. Следует отметить, что при облучении быстрыми электронами беспримесных алмазов отрицательно заряженные и нейтральные вакансии содержатся в равных концентрациях. Изменение равновесия в сторону отрицательно заряженных вакансий обусловлено наличием в кристаллах парамагнитного азота, который отдает пятый парамагнитный электрон нейтральной вакансии и становится непарамагнитным. Так как изначально в образце #1, по данным спектроскопии ЭПР, концентрация парамагнитного азота больше, после электронного облучения в этом кристалле доля отрицательно заряженных вакансий больше, чем в образце #2. Это предположение косвенно подтверждается тем, что в кристалле #2 с меньшей долей отрицательно заряженных вакансий наблюдается большее изменение концентрации парамагнитного азота, чем в образце #1.

Еще одним механизмом уменьшения концентрации $P1$ -центров является образование комплексных дефектов ⟨межузельный атом углерода⟩ + ⟨атом азота⟩ со слабой полосой поглощения при 523.6 нм, зарегистрированной в спектрах поглощения.

После изохронного термического отжига образцов при температурах $T_a > 773$ К в спектрах ЭПР принадлежащие радиационным дефектам линии не наблюдались. Это означает, что возникшие в кристаллах синтетического алмаза после облучения электронами центры $R1, R2, R3, R14$ практически полностью отожделились при данной температуре. Этот результат хорошо согласуется с данными ИК спектроскопии и приведенными литературными данными [27,28]. На данном этапе отжига в образце #1 количество $P1$ -центров возросло приблизительно в 2.7 раза по сравнению с начальной температурой отжига, тогда как в образце #2 количество $P1$ -центров незначительно уменьшилось. Учитывая данные ИК спектроскопии, можно сделать вывод о различных механизмах перераспределения азотной примеси в кристалле в интервале температур 573–773 К. Например, при отжиге дефектов ⟨межузельный атом углерода⟩ + ⟨атом азота в узле решетки⟩ атом азота в образце #1 становится изолированным и парамагнитным, а в образце #2 отдает свой электрон нейтральной

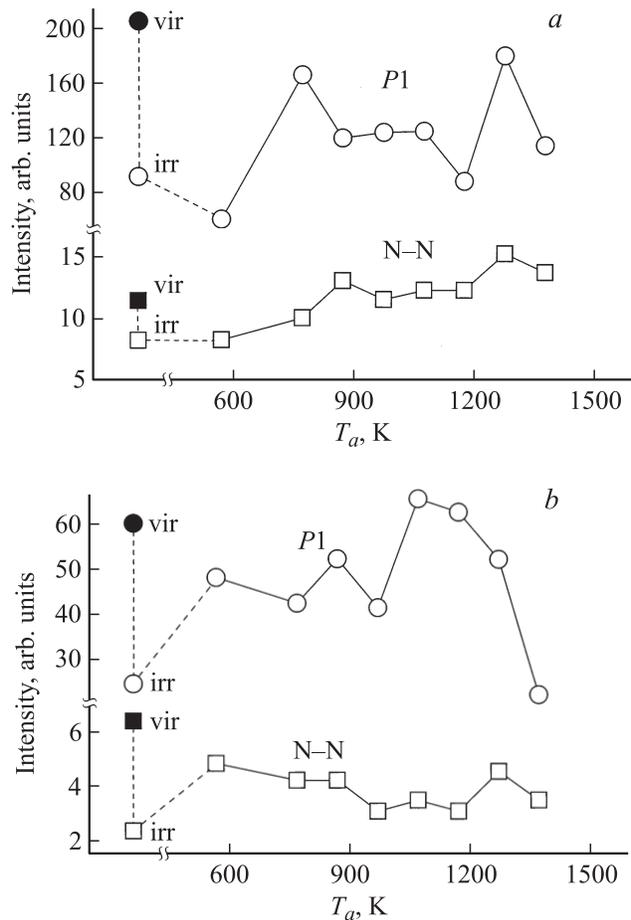


Рис. 3. Зависимости интенсивности сигнала ЭПР $P1$ -центров и обменно-связанных пар атомов азота $N-N$ от температуры отжига для образцов кристаллов синтетического алмаза #1 (а) и #2 (б). Указаны значения интенсивности сигналов ЭПР в исходных кристаллах (vir) и облученных (irr).

вакансии, образуя дефект $ND1$, так как отношение концентрации дефектов $ND1$ к концентрации дефектов $GR1$ в кристалле #1 (с кобальтом) больше, чем в кристалле #2 (с никелем).

При температурном воздействии было зарегистрировано изменение интенсивностей сигналов ЭПР парамагнитных азотных центров. Как видно из рис. 3, поведение температурной зависимости интенсивностей сигналов, нормированных на сигнал ЭПР эталона (кристалл рубина Ru), зависит от металла-катализатора, что, возможно, связано с различной степенью преобладания отрицательно заряженных дефектов над нейтральными. После начальной стадии отжига ($T_a = 573$ К) количество $P1$ -центров в образце #1 уменьшилось, а для образца #2 увеличилось приблизительно в 2 раза. При этом количество обменно-связанных пар азота в образце #1 практически не изменилось, а для образца #2 увеличилось в 2 раза. Количественно $P1$ -центры практически восстановились при температуре $T_a = 1073$ К для кристалла #2 и при $T_a = 1273$ К для кристалла #1, что

может быть результатом разрушения (распада) комплексов межузельного атома углерода и атома азота (C_i-N) или (N^+-V^-) и отжига электрически активных радиационных центров (отрицательно заряженных вакансий), смещающих уровень Ферми. Отметим, что в спектрах ЭПР образца #2 перестали регистрироваться широкие линии сигналов никеля с $g = 6.0$ после отжига при $T_a = 1073$ К, а в спектрах ЭПР образца #1 интенсивность широкой линии кобальта с $g = 7.0$ уменьшилась в 5 раз после отжига при $T_a = 1273$ К. Это свидетельствует о переходе ферромагнитных кластеров никеля и кобальта в алмазе в неферромагнитное состояние из-за их распада. Линии азотного спектра при этом изменяют форму от „суперлоренцевой“ к лоренцевой, и, как следствие, исчезает наклон первой производной линий поглощения ЭПР азота (центры $P1$ и $N-N$) относительно нулевой линии. Отметим, что интенсивность линий кобальта при увеличении температуры отжига (начиная с $T_a = 1073$ К) уменьшалась. При этих же температурах отжига становятся подвижными вакансии в решетке алмаза [12–14] и, следовательно, могут участвовать в распаде ферромагнитных кластеров, образуя комплексные дефекты типа ($M-V$), что подтверждается резким уменьшением концентрации $GR1$ -центров по данным оптической спектроскопии при температурах обработки более 1073 К. Появление в спектрах поглощения новой полосы при 637 нм (комплекс вакансии + атом азота в отрицательно заряженном состоянии), которая достигает максимума при 1273 К и затем стабилизируется, указывает на распад центров типа ($M-V$) и образование новых комплексных дефектов типа ($N-V$). Схематически модель распада ферромагнитных кластеров металлов-катализаторов при термическом отжиге можно представить так:



где $(M)_Z$ — ферромагнитный кластер металла (кобальт/никель), состоящий из Z атомов. По данным работ [33–35], атомы металла участвуют также в реакциях агрегации азота в A -форму и образовании металл-азотных центров.

На рис. 3 можно видеть „зеркальное“ поведение кривых отжига обменно-связанных пар азота ($N-N$) в облученных образцах: с увеличением температуры обработки интенсивность сигнала ЭПР возрастает в образце с кобальтом (рис. 3, *a*), а в образце с никелем (рис. 3, *b*) уменьшается. При этом на фоне монотонного изменения отчетливо видны два скачка в обоих случаях при температурах 873 и 1273 К. Отметим, что при температуре $T_a = 873$ К полностью отжигаются отрицательно заряженные вакансии, а при температуре $T_a = 1273$ К — нейтральные вакансии.

При температуре отжига $T_a = 1273$ К для образца #1 и при $T_a > 1073$ К для образца #2 поведение линий ЭПР приобретает схожие черты: концентрация азота

уменьшается с ростом температуры отжига T_a . Это означает, что различие в спектрах ЭПР при меньших температурах обработки обусловлено наличием различных металлов-катализаторов в виде ферромагнитных кластеров, влияющих на парамагнетизм дефектов в кристаллах. После распада кластеров в образцах, подвергнутых термобарической обработке (1873–2073 К и 6 ГПа), и азотные центры, и центры с металлами-катализаторами в алмазах с кобальтом ведут себя аналогично центрам в алмазах с никелем [35,36].

5. Заключение

По данным оптических исследований, исходные кристаллы синтетического алмаза, выращенные по технологии БАРС в системах $Fe_{0.6}Co_{0.4}-C$ (образец #1) и $Ni_{0.7}Fe_{0.3}-C$ (образец #2), содержали примерно одинаковое количество парамагнитного азота в C -форме ($P1$ -центр, одиночный атом азота в состоянии замещения атома углерода). В то же время, определенная по данным ЭПР концентрация $P1$ -центров оказалась такой же в пределах погрешности (25%) для образца #2 и в 8 раз больше для образца #1. Этот факт связывается с наличием в кристаллах различной по содержанию (никель/кобальт/железо) остаточной ферромагнитной примеси, регистрируемой в спектрах ЭПР в виде широких линий (30–160 мТл) с g -факторами 3.0, 6.0 и 7.0. Присутствующая в кристаллах ферромагнитная примесь, с одной стороны, неоднородно уширяет сигнал ЭПР, трансформируя его форму в „суперлоренцевую“, с другой стороны, на наш взгляд, в разной степени участвует в образовании непарамагнитных дефектов N^+ , захватывая неспаренные электроны $P1$ -центров и смещая таким образом уровень Ферми.

После облучения кристаллов алмаза электронами в ИК спектрах были зарегистрированы характерные для такой обработки линии поглощения дефектов $GR1$, $ND1$ и межузельного атома углерода, связанного с атомом азота. При анализе формы полосы поглощения, обусловленной дефектами $ND1$, и наблюдаемого сдвига края собственного поглощения было выявлено преобладание отрицательно заряженных вакансий над нейтральными. Этот эффект сильнее выражен для кристалла, содержащего кобальт (образец #1), что может указывать на участие ферромагнитных кластеров остаточной примеси металлов в смещении уровня Ферми в различной степени (в большей мере для содержащего кобальт кристалла алмаза).

В спектрах поглощения зарегистрирована линия с максимумом при $\lambda_m \approx 701$ нм, которая ранее [12] приписывалась содержащим никель дефектам. Так как это поглощение регистрировалось после облучения электронами кристаллов алмаза, содержащих как никель (образец #2), так и кобальт (образец #1), сделан вывод о радиационной природе ответственных за полосу дефектов.

В спектрах ЭПР облученных электронами кристаллов алмаза наблюдалась система узких линий в диапазоне магнитных полей ± 23.4 мТл относительно центральной компоненты $P1$ -центров, которая принадлежит радиационным дефектам $R1$ (пара параллельных $\langle 001 \rangle$ -расщепленных междоузлий в ближайших соседних положениях), $R2$ ($\langle 001 \rangle$ -расщепленное собственное междоузлие), $R3$ и $R14$. Широкие линии, принадлежащие остаточной ферромагнитной примеси, сохраняются. В результате облучения в исследуемых кристаллах уменьшилась концентрация парамагнитного азота (в 2.2 и 2.4 раза для образцов, синтезированных в системе с кобальтом и никелем соответственно). Данный факт свидетельствует об уменьшении числа атомов азота с неспаренными электронными спинами и, следовательно, смещении образовавшимися электрически активными радиационными дефектами уровня Ферми к середине запрещенной зоны.

При последующем изохронном термическом отжиге кристаллов алмаза в вакууме по результатам оптических и ЭПР исследований установлено, что дефекты, содержащие межузельные атомы углерода, полностью отжигаются после обработки при температурах $T_a = 773\text{--}873$ К. По данным ЭПР-спектроскопии, при температуре отжига 773 К количество парамагнитного азота в C -форме в образце #1 возросло приблизительно в 2.7 раза по сравнению с начальной температурой отжига $T_a = 573$ К, тогда как в образце #2 количество $P1$ -центров незначительно уменьшилось.

В спектрах поглощения исследуемых образцов, подвергнутых отжигу при $T_a = 773\text{--}873$ К, наблюдалось прекращение сдвига края поглощения в коротковолновую область, что указывает на отжиг отрицательно заряженных вакансий и рекомбинацию с межузельными атомами. Нейтрально заряженные вакансии отжигаются и (или) связываются атомами азота после обработки при температурах $T_a = 1073\text{--}1273$ К. Интенсивность полосы поглощения с $\lambda_m = 701$ нм монотонно увеличивается с ростом температуры обработки вплоть до 1173 К. При $T_a = 1373$ К данные дефекты полностью отжигаются, что позволяет сделать предположение об их вакансионной природе.

Широкие линии ЭПР, принадлежащие остаточной ферромагнитной примеси, не регистрировались после обработки кристаллов при температурах $T_a > 1273$ К для образца #1 и $T_a > 1073$ К для образца #2. В результате обработки при указанных температурах различающееся ранее поведение парамагнитного азота в кристаллах алмаза, синтезированных с участием различных металлов-катализаторов, стало схожим.

Таким образом, по данным оптических исследований, сама дефектная структура и ее изменения в результате электронного облучения и изохронного (1 ч) отжига в вакууме в кристаллах, выращенных в присутствии различных металлов-катализаторов, практически не различаются. Данные ЭПР-измерений выявляют различия для спектров парамагнитного азота до перехода остаточной

примеси металлов в неферромагнитное состояние. Это связано с присутствием в кристаллах алмаза металлической примеси в виде ферромагнитных кластеров, влияющих на парамагнетизм дефектов решетки.

Работа выполнена в рамках ГКПНИ „Молекулярные и кристаллические структуры“ Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] A. Mainwood. *Semicond. Sci. Technol.*, **15** (9), R55 (2000).
- [2] R.J. Tapper. *Rep. Progr. Phys.*, **63** (8), 1273 (2000).
- [3] C.J.H. Wort, R.S. Balmer. *Materials Today*, **11** (1–2), 22 (2008).
- [4] S. Dannefaer. *Phys. Status Solidi C*, **4** (10), 3605 (2007).
- [5] Н.А. Поклонский, Т.М. Лапчук, Н.И. Горбачук, В.А. Николаенко, И.В. Бачучин. *ФТП*, **39**, 931 (2005).
- [6] В.С. Вавилов. *УФН*, **167** (1), 17 (1997).
- [7] В.С. Соловьев, Г.А. Гусаков, О.В. Кречотень, С.В. Рейман, Г.А. Дубров, С.Г. Бохан, В.В. Тихонов. *Сверхтвердые материалы*, № 4, 76 (2001).
- [8] Г.А. Гусаков, М.П. Самцов, Е.С. Воропай, В.С. Соловьев, А.Н. Деменченко. *Журн. прикл. спектроскопии*, **68** (5), 612 (2001).
- [9] Г.А. Гусаков, Н.М. Лапчук, А.В. Мудрый, Г.Г. Федорук. *Журн. прикл. спектроскопии*, **70** (3), 392 (2003).
- [10] А.В. Мудрый, Т.П. Ларионова, И.А. Шакин, Г.А. Гусаков, Г.А. Дубров, В.В. Тихонов. *ФТП*, **38** (5), 538 (2004).
- [11] H. Kanda, S. Yamaoka. *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 1420 (1993).
- [12] A.T. Collins. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 417 (2000).
- [13] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook* (Berlin, Springer, 2001).
- [14] S. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M. Newton. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 6171 (1998).
- [15] A.T. Collins, S. Rafique. *Proc. Royal Soc. London A*, **367**, 81 (1979).
- [16] A.T. Collins. *New Diamond Science and Technology: Proc. 2nd Int. Conf.* (Washington, 1990), ed. by R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler and R. Roy (Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1991) p. 659.
- [17] *The properties of natural and synthetic diamonds*, ed. by J.E. Field (London, Academic Press, 1992).
- [18] G. Davies. *Mater. Sci. Forum*, **143–147**, 21 (1994).
- [19] K. Bharuth-Ram, M.F. Hansen. *Physica B*, **321**, 29 (2002).
- [20] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher. *Phys. Rev.*, **115**, 1546 (1959).
- [21] A.G. Every, D.S. Schonland. *Sol. St. Commun.*, **3**, 205 (1965).
- [22] H.J. Bower, M.C.R. Symons. *Nature*, **210**, 1037 (1966).
- [23] В.Ф. Стельмах, Л.В. Стригуцкий. *ЖПС*, **65**, 224 (1998).
- [24] В.Г. Винс. *Вестн. геммологии*, № 5, 19 (2002).
- [25] X. Jia, S. Hayakawa, W. Li, Y. Gohshi, M. Wakatsuki. *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1985 (1999).
- [26] K. Johnston, A. Mainwood, A.T. Collins, G. Davies, D. Twitchen, M. Newton, J.M. Baker. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 424 (2000).
- [27] D.J. Twitchen, D.C. Hunt, M.E. Newton, J.M. Baker, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. *Physica B*, **273–274**, 628 (1999).
- [28] D.J. Twitchen, M.E. Newton, J.M. Baker, O.D. Tucker, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. *Phys. Rev. B*, **54**, 6988 (1996).

- [29] G.A. Watt, M.E. Newton, J.M. Baker. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1681 (2001).
- [30] M.A. Lea-Wilson, J.N. Lomer, J.A. van Wyk. *Phil. Mag. B*, **70**, 101 (1994).
- [31] D.J. Twitchen, D.C. Hunt, W. Smart, M.E. Newton, J.M. Baker. *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1572 (1999).
- [32] J.K. Kirui, J.A. van Wyk, M.J.R. Hoch. *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1569 (1999).
- [33] A.T. Collins. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **11**, L417 (1978).
- [34] A.J. Neves, R. Pereira, N.A. Sobolev, M.H. Nazaré, W. Gehlhoff, A. Näser, H. Kanda. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 1057 (2000).
- [35] V.A. Nadolinny, A.P. Yelissev, J.M. Baker, D.J. Twitchen, M.E. Newton, B.N. Feigelson, O.P. Yuryeva. *Diamond Relat. Mater.*, **9**, 883 (2000).
- [36] H. Kanda, K. Watanabe. *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 708 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical and paramagnetic properties of electron irradiated and annealed synthetic diamond crystals

N.A. Poklonski, G.A. Ghusakov, V.G. Bayev, N.M. Lapchuk*

Belarusian State University,
220030 Minsk, Belarus

* A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems
of the Belarusian State University,
220064 Minsk, Belarus

Abstract Optical and paramagnetic properties of synthetic diamond single crystals grown by the temperature gradient method in the solvent catalyst (Co, Fe) and (Ni, Fe) systems using high-pressure apparatus have been investigated at room temperature. The optical absorption (wavelength diapason $\lambda = 400\text{--}800$ nm) and electron paramagnetic resonance spectra of initial (original), electron irradiated (energy 6 MeV, fluence $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) and isochronously (60 min) annealed irradiated crystals have been processed. It is shown that this way processed crystals synthesized with different solvent catalyst metals (cobalt/nickel) possess similar optical but different paramagnetic properties. The results obtained by the methods of infrared spectroscopy and electron paramagnetic resonance are in close agreement for radiation defects and differ for nitrogen centers (*P1* centers and exchange-coupled pairs of nitrogen). The broad lines caused by metal catalyst remanent impurity have been registred in the electron paramagnetic resonance spectra of investigated samples before heat-treatment temperatures 1273 K (for cobalt) and 1073 K (for nickel) and attended by the deformation of nitrogen spectra including the tilting of the signal about zero line.