Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 3, с. 223 – 225

Новый высокосимметричный структурный радиационный дефект в алмазе, выявленный методом ЭПР

С. В. Вяткин[+*1)], *В. Г. Винс*[+×], *П. А. Данилов*[+], *С. И. Кудряшов*[+]

[+]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Геологический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия*

[×]*ООО "Велман", 630058 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 26 ноября 2024 г.
После переработки 4 декабря 2024 г.
Принята к публикации 5 декабря 2024 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса проведено первичное исследование структурного центра, образованного в синтетическом алмазе типа Ib после облучения электронами 3 МэВ и отжига 1200 °C/30 мин. Условия образования и полученные характеристики сближают его с группой парамагнитных центров R5–R12, однако в отличие от них исследованный центр более высокосимметричен: при таком же спине $S = 1$ он обладает практически изотропными (в пределах точности эксперимента и моделирования) g-фактором $g = 2.018(2)$, значительной величиной расщепления в нулевом поле $D = 2886(9)$ МГц, а также симметрией <111> (C_{3v}). Исследованный центр можно считать ярким примером тенденции к повышению локальной симметрии структурных центров в алмазе при увеличении энергии порождающего их облучения и, в особенности, температуры последующего отжига.

DOI: 10.31857/S0370274X25020083, EDN: ANCIYN

1. При облучении алмаза электронами с энергией порядка 2 МэВ в кристаллической решетке возникают структурные нарушения, в том числе парамагнитные центры, связанные с вакансиями и интерстициями углерода [1, 2]. Эти центры отличаются широким разнообразием характеристик: значениями спина, g-фактора, величинами расщепления, а также преимущественно моноклинной либо триклинной локальной симметрией [3]. Кроме того, центры, образованные облучением при комнатной либо пониженной температуре, имеют ограниченный температурный интервал существования и, как правило, необратимо отжигаются в широком интервале $\sim$ от 350 до 1000 °C [1, 3]. Если за облучением электронами следует высокотемпературный (≥ 1000 °C) отжиг, то возникшие структурные центры преобразуются в более устойчивые конфигурации. Отмечено [1, 3], что при этом диапазон их характеристик несколько сужается, значительная часть таких парамагнитных центров обладает спином $S = 1$ и преимущественно ромбической локальной симметрией. В данной работе изложены первые результаты исследования нового парамагнитного центра, сходного с этой группой по условиям возникновения и некоторым характеристикам.

2. Образец L-21V представляет собой правильный параллелепипед $3.5 \times 2.2 \times 0.9$ мм, массой 24.5 мг, вырезанный из синтетического алмаза, выращенного в металл-углеродной системе методом температурного градиента при высоких давлениях ($P \approx \approx 5.5$ ГПа) и температурах ($T \approx 1400$ °C) на установке "БАРС" в лаборатории ООО "ВЕЛМАН" (Новосибирск). Там же образец был подвергнут облучению электронами 3 МэВ/5×10^{18} см$^{-2}$ и отжигу в вакууме 1200 °C/30 мин.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) снимались на спектрометре Varian E-115 (X-диапазон ~ 9.45 гГц), при амплитуде модуляции 0.1 мТл, частоте модуляции 100 кГц и мощности СВЧ излучения 0.2 мВт. Расчет содержания парамагнитных центров произведен с использованием эталона КПЦ УДА (ВНИИФТРИ).

ИК-данные получены с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье (FTIR) Optics IFS-125HR с микроскопом Hyperion 2000 (Bruker, США).

3. Моделирование спектра центра проведено с помощью модуля EasySpin программного комплекса Matlab. Модельные спектры приведены на рис. 1. Расхождение положения линий на экспериментальных и модельных спектрах составляет не более 2 Гс при полуширине линий экспериментального спектра

1)e-mail: vyt_box@mail.ru

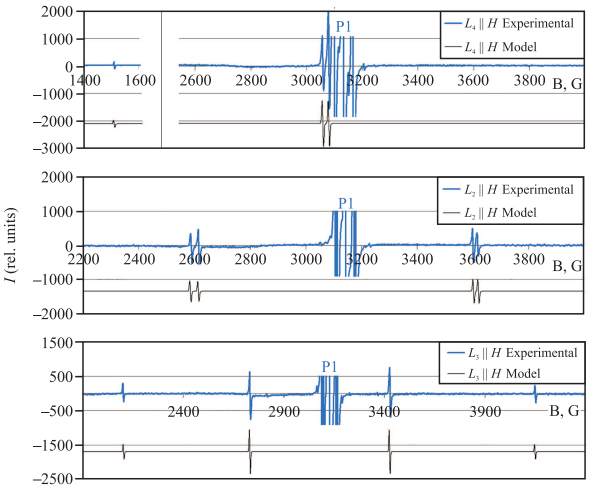

Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные и модельные спектры ЭПР исследованного центра при трех направлениях внешнего магнитного поля относительно осей кристалла. Линии центра P1 не моделировались

порядка 5 Гс. В таблице 1 приведены полученные при моделировании параметры парамагнитного центра.

Таблица 1. Параметры нового парамагнитного центра

Симметрия	Ориентация в кристалле	Спин	g-фактор	D (МГц)
C_{3v}	$\parallel L_3$	1	2.018(2)	2886(9)

В спектре ЭПР образца наиболее интенсивны линии центра P1 (одиночное замещение углерода на азот, или донорный азот, или центр C). Их наличие было использовано, во-первых, для контроля при направлении напряженности внешнего магнитного поля вдоль осей симметрии кристалла 4-го, 3-го и 2-го порядка при регистрации спектров ЭПР, а во-вторых, как внутренний стандарт g-фактора для определения положений линий описываемого центра. Содержание центра P1 оценено в ≈ 245 ppm, что согласуется с данными спектроскопии ИК поглощения, а именно с интенсивностью поглощения донорного азота (центра C) в полосе 1130 см$^{-1}$ (μ_{1130}), связанного с содержанием донорного азота соотношением Nc (ppm) $= (25 \pm 1) \times (\mu_{1130})$. Содержание исследованного нового центра оценивается $\approx 4 \times 10^{17}$ спин/гр. Его спектр ЭПР характеризуется относительно небольшим количеством линий (рис. 1). Их число, минимальное (2) при направлении напряженности внешнего магнитного поля вдоль оси симметрии 4-го порядка кристалла, $L_4 \| H$, а также максимальное расщепление при направлении напряженности внешнего магнитного поля вдоль оси симметрии 3-го порядка, $L_3 \| H$ приводят к локальной симметрии центра C_{3v}. Центр характеризуется значительной величиной расщепления в нулевом поле $(D) = 2886(9)$ МГц. Конфигурация спектра свидетельствует о целочисленном значении спина $S = 1$. Максимальное число линий спектра при случайном положении кристалла относительно напряженности внешнего магнитного поля – 8 (без учета малоинтенсивной линии в области 1500 Гс, обусловленной запрещенным по спину переходом (верхний левый фрагмент рис. 1)).

4. Образование исследованного центра вследствие облучения электронами 3 МэВ и отжига при 1200 °C, а также $S = 1$ и $D = 2886$ МГц достаточно однозначно свидетельствуют в пользу его вакансионной либо интерстиционной природы. Вместе с тем исследованный парамагнитный центр имеет два важных отличия от ранее описанных центров R5–R12, также возникающих после облучения электронами и последующего отжига при температурах порядка 1000 °C. Первое отличие состоит в высокой степени симметрии центра, отраженной в его расположении в четырех кристаллографически эквивалентных позициях на осях L_3 кристалла. Это приводит к практически изотропным (в пределах точности эксперимента и моделирования) значениям g-фактора и расщепления в нулевом поле D, в отличие от центров R5–R12 [1–4]. Моделирование показывает, что переход к аксиальному или, тем более, к полному тензорному характеру задания величин g или D приводит к увеличению числа линий спектра, что входит в противоречие с экспериментальными данными. Следует отметить, что, вследствие значительной величины D, в "случайных" положениях кристалла относительно H эти модельные дополнительные линии могут отстоять друг от друга на дистанции, значительно большие, чем полуширина линий экспериментального спектра, и, таким образом, не могут быть списаны на счет не разрешенных при регистрации спектров ЭПР линий.

Второе отличие изученного центра состоит именно в значении величины D, превышающем таковые для ранее описанных центров вакансионной либо интерстиционной природы, устойчивых после отжига при 1200 °C и описанных в [1–4]. Само значение $D = 2886$ МГц настолько велико, что практически однозначно указывает не только на межэлектронное взаимодействие как причину его возникновения, но и на достаточно малое расстояние между взаимодействующими электронами. Для сравнения, у центра R1, характеризуемого значениями D сходного порядка величины, это расстояние по определению [2], составляет около 2.2 Å.

Близким по параметрам к исследованному является центр NV$^-$, представляющий собой заряженную вакансию углерода рядом с атомом азота. При величине $D = 2870$ МГц [5], он также обладает спином $S = 1$ и образуется в кристаллах алмаза, содержащих центр P1 (донорный азот) после облучения электронами либо нейтронами и отжига при температуре свыше 700 °C [1, 3]. Однако следует отметить по крайней мере два существенных отличия этих центров. Первое – величина g-фактора, определенная для NV^- центра как $g = 2.0028$ в обзоре [3] и $g = 2.003$ в [5], по сравнению с $g = 2.018$ для исследованного в данной работе центра. Второе отличие состоит в том, что спектр ЭПР центра NV^- обычно регистрируется с использованием оптического возбуждения образца, с применением метода ОДМР [1, 5]. Существует работа [6], в которой центр NV^- регистрировался на ЭПР спектрометре X-диапазона без оптической накачки, однако использованный ее авторами образец обладал экстремально высоким (220 ppm) содержанием центров NV^-. Можно отметить, что если модель исследованного центра и близка к вакансии углерода рядом с атомом азота, то она должна включать в себя некий дополнительный элемент, влияние которого стабилизирует заряженное состояние вакансии и изменяет значение g-фактора центра. При моделировании следует также учесть еще два ограничения: расположение центра в кристалле с локальной симметрией позиции C_{3v} и относительно небольшое расстояние между двумя взаимодействующими электронами ограничивают выбор вариантов для физической модели центра.

Отдельно следует отметить, что центры R5–R12 преимущественно изучались в алмазах типа IIa с весьма малым содержанием азота. Напротив, исследованный образец L21V относится к типу Ib и содержит ~ 245 ppm азота в форме центра P1, но его влияние не обнаруживается по спектру ЭПР. Тем не менее нельзя однозначно утверждать, что азот не входит в состав исследованного центра, проиллюстрировав это, опять же, характеристиками центра NV^- [1 и ссылки в работе, 5]. Вероятность локализации электронов на расположенном рядом с вакансией атоме азота низка по сравнению с вероятностью их нахождения на орбиталях трех соседних атомов углерода. В результате сверхтонкое расщепление составляет $A\| = 2.30$; $A\perp = 2.10$ МГц [3] ($A\| = 2.14$; $A\perp = 2.70$ МГц согласно работе [5]). При полуширине линий экспериментального спектра 5 Гс, как в случае настоящего исследования, такое расщепление может остаться не разрешенным. К сожалению, возможность снять спектр образца L21V при низкой температуре в рамках данного исследования отсутствовала, а попытки выявить возможную внутреннюю структуру линий спектра с помощью изменения параметров регистрации спектров ЭПР не дали результатов. Таким образом, вопрос о вхождении азота в состав исследованного центра полностью не закрыт. Более того, эта задача является одной из основных в последующих исследованиях, поскольку можно предположить, что именно азот является той стабилизирующей центр составляющей, благодаря которой центр установлен в алмазе типа Ib, но не обнаруживался при аналогичных воздействиях на алмазы типа IIa, описанных в предшествующих работах.

5. Вслед за авторами обзора [1] можно отметить общую тенденцию для центров, возникающих в алмазе в качестве дефектов при облучении электронами, проявляющуюся по мере увеличения энергии первоначального воздействия и, особенно, температуры последующего отжига. Эта тенденция состоит в повышении степени локальной симметрии центров, упрощении тензоров g и D, а также к унификации таких характеристик, как спин (преимущественно $S = 1$), и ориентировка в кристалле (по осям его симметрии). Исследованный в данной работе новый парамагнитный центр можно назвать логическим продолжением этой тенденции.

Финансирование работы. Исследования поддержаны грантом Российского научного фонда (проект # 21-79-30063);
https://rscf.ru/en/project/21-79-30063/.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J. H. N. Loubster and J. A. Wyk, Rep. Prog. Phys. **41**, 1201 (1978).
2. D. J. Twitchen, M. E. Newton, J. M. Baker, and O. D. Tucker, Phys. Rev. B **54**(10), 6988 (1996).
3. O. Madelung, U. Rossler, and M. Schulz, *Semiconductors: Impurities and Defects in Group IV Elements, IV–IV and III–V Compounds – Group IV Elements*, Springer Berlin, Heidelberg (2002).
4. G. Davies (editor), *Properties and Growth of Diamond*, The Institution of Electrical Engineers, London (1994).
5. Р. А. Бабунц, Д. Д. Крамущенко, А. С. Гурин, А. П. Бундакова, М. В. Музафарова, А. Г. Бадалян, Н. Г. Романов, П. Г. Баранов, ФТТ **62**(11), 1807 (2020).
6. D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, and S. C. Rand, Phys. Rev. Lett. **67**, 3420 (1991).