

Радиационные дефекты в облученном электронами чистом и легированном азотом НРНТ-алмазе: подавление теплопроводности

А. В. Инюшкин^{1b+1)}, А. Н. Талденков^{1b+}, Д. А. Чернодубов^{1b+*}, А. П. Елисеев^{1b×}, В. Г. Винс^{1b°}

⁺Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

^{*}Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[×]Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

[°]ООО ВЕЛМАН, 630058 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 29 мая 2026 г.

После переработки 7 июля 2026 г.

Принята к публикации 12 июля 2026 г.

Исследовано влияние облучения электронами с энергией 3 МэВ при флюенсе $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ на теплопроводность $\kappa(T)$ НРНТ монокристаллов алмаза типа IIa и типа Ib с концентрацией азота менее 1 ppm и приблизительно 70 ppm соответственно. Облучение приводит к подавлению $\kappa(T)$ во всем диапазоне исследованных температур $5 < T < 410 \text{ K}$. Для чистого алмаза сильнейшее уменьшение $\kappa(T)$ в 350 раз наблюдается при 25–30 K, но при комнатной температуре падение $\kappa(300 \text{ K})$ составляет 1.56 раза. Теплопроводность облученного легированного алмаза подавлена гораздо слабее при низких температурах, но сильнее при $T > 140 \text{ K}$ по сравнению с чистым алмазом. После облучения различие в степени подавления теплопроводности двух типов алмазов столь велико, что $\kappa(T)$ для легированного алмаза больше, чем для чистого алмаза при $T < 50 \text{ K}$, причем больше на порядок величины при температуре 5 K. На основе экспериментальных данных можно предположить, что скорость рассеяния фононов на нейтральных радиационных дефектах – вакансиях, их агрегатах и парах Френкеля (пара взаимодействующих друг с другом межузельного атома и вакансии) в чистом алмазе гораздо выше, чем на отрицательно заряженных таких дефектах в алмазе, легированном азотом, при низких температурах. Однако при высоких температурах соотношение скоростей рассеяния становится обратным.

DOI: 10.7868/S3034576626080189

I. Введение. Алмаз считается радиационно-стойким материалом и имеет отличные перспективы для использования в условиях воздействия высоких уровней радиации, которые вызывают существенную деградацию физических свойств многих других полупроводников и диэлектриков [1, 2]. Рекордно высокая теплопроводность алмаза ($\approx 24 \text{ Вт см}^{-1} \text{ K}^{-1}$) делает его привлекательным для многих приложений. Соответственно влияние облучения на теплопроводность алмаза представляется важным с прикладной точки зрения. При облучении алмаза высокоэнергичными частицами, например электронами, нейтронами, протонами и фотонами, в его кристаллической решетке образуются дефекты. Эти радиационные дефекты обуславливают дополнительные процессы рассеяния фононов – квазичастиц, ответственных за теплопроводность алмаза, – наряду с обычными процессами. К последним относят внутренние присущие фонон-фононные процессы, рассеяние на

изотопах полиизотопного элемента, из которого построена решетка кристалла, рассеяние на нерадиационных дефектах решетки, таких как химические примеси, структурные дефекты, рассеяние на границах кристаллитов и внешних границах кристалла [3].

В процессе облучения, когда частица движется в кристалле, она передает часть своей кинетической энергии атомам кристаллической решетки, находящимся на ее траектории. Если переданная энергия превышает пороговую энергию E_d смещения атома в решетке, то атом выбивается из узла решетки, попадая в межузлие, а на его месте остается вакансия (V). Двигаясь в межузлиях решетки, первично выбитый атом теряет кинетическую энергию в столкновениях с другими атомами решетки. Если переданная энергия меньше E_d , то она трансформируется в тепловую энергию колебаний атомов, иначе возникает еще одна пара дефектов. В результате таких процессов первично выбитый атом полностью теряет свою энергию, и останавливается в межузлии. Такой атом называют собственным межузлием, или крат-

¹⁾e-mail: Inyushkin_AV@nrcki.ru

ко – межузлием (I), а пару, состоящую из связанных взаимодействием межузлия и вакансии, – дефектом (парой) Френкеля. Если расстояние между вакансией и выбитым атомом больше, чем радиус рекомбинации пары Френкеля (несколько межатомных расстояний), то такая пара будет устойчивой. В противном случае вакансии и межузлия практически мгновенно аннигилируют. На больших расстояниях вакансии и межузлия практически не взаимодействуют между собой, становясь одиночными дефектами решетки.

Вакансии и межузлия, образовавшиеся на динамической стадии во время облучения кристалла, диффундируют при конечных температурах, причем в плотных решетках (к таковым относится решетка алмаза с самой высокой среди твердых тел атомной плотностью $1.76 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$) коэффициент диффузии для вакансий много меньше, чем для межузлий. При диффузии вакансий и межузлий происходит ряд процессов: их взаимная аннигиляция, взаимодействие с другими дефектами, приводящее к образованию групп с разной топологией и размерами (кластеров) из однородных дефектов, так и групп с определенной геометрией из разных дефектов. Также может происходить и диссоциация некоторых относительно метастабильных атомных агрегатов. При достаточно высоких температурах интенсивнее идут процессы диссоциации, аннигиляции и исчезновения вакансий и межузлий на стоках – протяженных дефектах с размерностью больше 0 (например, одномерные дислокации, двумерные дефекты упаковки атомов и двойники, трехмерные поры), на границах кристаллитов и самого кристалла. В итоге концентрация радиационных дефектов уменьшается. Протяженные дефекты могут образовываться при синтезе кристалла и его последующей механической обработке при создании образцов для измерений за счет деформации решетки и скопления примесных атомов. Высокотемпературный отжиг “залечивает” радиационные повреждения решетки, способствуя восстановлению физических свойств кристалла.

Изложенные основы теории радиационных повреждений кристаллов применимы в случае чистых кристаллов алмаза типа IIa, облученных электронами с энергиями порядка МэВ [1, 4]. На стадии облучения при комнатной температуре, и даже при температуре выше 100 К, межузлия мигрируют в решетке алмаза, но подвижность вакансий оказывается очень низкой. Механизм диффузии межузлий носит выраженный радиационно-стимулированный (нетермический) характер, чего не обнаружено для вакансий [4]. Высокоподвижные межузлия I^* характеризуются энергией миграции $E_m(I^*) \approx 0.3 \text{ эВ}$. Межузлия захватываются дефектами решетки, выходят на границы кристалла; часть межузлий из ближней окрестности вакансий рекомбинирует с вакансиями, но межузлия, расположенные на больших расстояниях от вакансий, избегают аннигиляции, так как этому препятствует энергетический барьер $\approx 1.3 \text{ эВ}$ между вакансией и межузлием [4]. После облучения нейтральные межузлия I^0 и вакансии V^0 не мигрируют при комнатной температуре, поскольку $E_m(I^0) \approx 1.6 \text{ эВ}$, а $E_m(V^0) \approx 2.3 \text{ эВ}$ [4] и даже 2.6 эВ [5]. Эти дефекты становятся подвижными при температурах $\sim 400^\circ \text{C}$ и $\sim 700^\circ \text{C}$ соответственно [6]. Одиночные вакансии V^0 и межузлия I^0 являются доминирующими (по концентрации) и стабильными дефектами облученных чистых исходно бездефектных алмазов [7]. Межузлие в алмазе представляет собой своеобразный дефект – выбитый из узла решетки атом углерода, взаимодействуя с ближайшими атомами углерода кристаллической решетки, формирует с одним из них пару – “расщепленное межузлие”, называемую иногда межузельной гантелью. Атомы в паре делят один и тот же узел, причем пара атомов ориентирована вдоль кристаллографического направления $\langle 001 \rangle$. Расщепленное межузлие обозначают как I_{001}^0 . При облучении, помимо одиночных дефектов, формируются также их агрегаты – дивакансии, тесные пары межузлий, пары Френкеля и более сложные дефекты [8]. Эксперименты показывают, что концентрация одиночных межузлий $[I^0]$ и пар межузлий $[2I^0]$ составляет соответственно $(0.1\text{--}0.3) [V^0]$ и $(0.01\text{--}0.03) [V^0]$ (см., например, ссылки [6, 9]).

При облучении алмазов с содержанием примесного азота порядка 10–100 ppm кинетика повреждений, типы генерируемых радиационных дефектов, их концентрации существенно отличаются от таковых для случая чистого алмаза. Важную роль в этих процессах играет форма азотных агрегатов в алмазе, среди которых самые распространенные – это одиночные атомы азота в позиции замещения N_s (С-центры), тесные пары атомов N_s (А-центры), агрегаты из 4-х атомов N_s , окружающих вакансию, (В1-центры). Например, азот в С-центрах выступает донором электронов для вакансий, но азот в А-центрах электрически неактивен. Концентрация и зарядовое состояние азотных центров также важны [6, 9–11]. В настоящей работе исследуется азотсодержащий алмаз типа Ib, в котором практически все атомы азота находятся в С-центрах. В таких кристаллах при облучении скорость производства изолированных межузлий I_{001}^0 не зависит от наличия N_s^0 [12], и межузлия находятся преимущественно в нейтральном состоя-

нии [11]. Пары 2I^0 не образуются в алмазе, легированном азотом [12]. Экспериментальные результаты [9] показывают, что в алмазах типа Ib практически все одиночные вакансии, когда их концентрация много меньше, чем $[\text{N}_s]$, заряжаются отрицательно, забирая электрон у N_s^0 . Еще одно отличие алмаза типа Ib с $[\text{N}_s] \sim 100 \text{ ppm}$ от чистого алмаза заключается в том, что концентрация одиночных межузлий $[\text{I}^0]$ после облучения электронами на порядок величины меньше, чем концентрация одиночных вакансий $[\text{V}^-]$, и в 4–5 меньше, чем концентрация $[\text{I}^0]$ в чистом алмазе [6]. Предположительно, большая часть межузлий образует с отрицательно заряженными вакансиями метастабильные пары Френкеля $\text{V}^- \dots \text{I}^0$ [8, 9]. Эти агрегаты распадаются при отжиге около 400°C , значительно увеличивая концентрацию $[\text{I}^0]$ и $[\text{V}^-]$. Суммарная концентрация отрицательно заряженных вакансий как в форме одиночной вакансии, так и в агрегатах (отрицательно заряженных парах Френкеля) практически совпадает с концентрацией $[\text{N}_s^+]$ (см., например, [13]).

Немногочисленные эксперименты показали, что теплопроводность алмаза подавляется после облучения высокоэнергичными электронами [14–19] или нейтронами [20–22]. Радиационные дефекты – вакансии, межузлия и их агрегаты – ответственны за уменьшение теплопроводности. Так специфическая зависимость $\kappa(T)$ алмаза в диапазоне $0.3 \text{ K} < T < 20 \text{ K}$ была интерпретирована как результат рассеяния фононов на агрегатах межузлий с эффективным диаметром $a \sim 10 \text{ nm}$ (при флюенсе $5.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), причем согласно оценкам в этих агрегатах содержалось порядка 5–10 % от общего количества межузлий [14]. Однако при относительно высоких температурах 320 и 450 K, когда рассеяние фононов на протяженных дефектах кристаллической решетки становится неэффективным, доминирующая роль в облученных алмазах типа Ia была отдана рассеянию на вакансиях [15, 18]. Облучение индуцирует большее тепловое сопротивление в алмазах типа I, чем в чистых алмазах при температурах 320–450 K [15]. Для случая многосекторных НРНТ алмазов типа Ib с концентрацией примесного азота порядка 100 ppm влияние облучения электронами на $\kappa(T)$ исследовано недавно в широком интервале температур от 5 до 410 K [19]. Уменьшение теплопроводности на два порядка величины при температурах от 35 до 50 K в образцах, облученных 3 МэВ электронами с флюенсом $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, было связано с рассеянием фононов на радиационных дефектах. В этих образцах практически все вакансии были отрицательно заряженными. Рассеяние фононов такими вакансиями эффективно

уменьшало теплопроводность при умеренных и высоких температурах $\gtrsim 200 \text{ K}$.

Добавочное тепловое сопротивление, обусловленное радиационными дефектами, определено как

$$\rho_{rd}(T) = \rho_e(T) - \rho_o(T), \quad (1)$$

$$\rho_e(T) = 1/\kappa_e(T), \quad \rho_o(T) = 1/\kappa_o(T), \quad (2)$$

где $\kappa_e(T)$ и $\kappa_o(T)$ – теплопроводность после и до облучения соответственно. Сопротивление $\rho_{rd}(T)$ близко следовало линейной зависимости от флюенса по крайней мере до $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Отметим, что в случае алмаза типа Ia, облученного электронами с энергией 1.5 МэВ, отклонение зависимости ρ_{rd} от линейной по флюенсу было замечено при флюенсе на порядок большем (свыше $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) в диапазоне исследованных температур от 320 до 450 K [16]. Линейная зависимость ρ_{rd} от флюенса указывает, что сопротивление обусловлено радиационными дефектами решетки.

Существует несколько механизмов рассеяния фононов на точечных дефектах. Один из них обусловлен нарушением когерентности в колебаниях дефекта в сравнении с атомами регулярной решетки. Возмущение решетки вблизи точечного дефекта возникает из-за изменения массы и силовых межатомных констант между дефектом и атомами регулярной решетки. Этот механизм можно назвать механизмом Клеменса, который впервые последовательно рассмотрел его теоретически [23]. Особый случай представляет изотопический дефект, когда изменением межатомного потенциала можно пренебречь, и важно лишь отклонение массы дефекта от средней массы. Рассеяние фононов на изотопическом дефекте впервые рассчитал Померанчук, он предсказал правильную массовую и частотную зависимость изотопического рассеяния [24].

Некоторые точечные дефекты в полупроводниках могут быть электрически активными донорами или акцепторами. При низких температурах, когда носители заряда таких дефектов связаны (локализованы) на них, взаимодействие тепловых фононов с зарядами, обусловленное изменением электронных уровней энергии при деформации решетки, приводит к рассеянию фононов. Скорость этого рассеяния фононов на связанных носителях заряда может быть на несколько порядков выше скорости рассеяния по механизму Клеменса [25] при температурах ниже пика в $\kappa(T)$ (краткий обзор рассеяния фононов на связанных носителях имеется в работе [3]).

Недавние расчеты, выполненные на основе первых принципов, показали, что зарядовое состояние

примесей может сильно влиять на скорость рассеяния фононов на точечных дефектах по механизму Клеменса и, соответственно, на теплопроводность материалов (см., например, [26, 27]). Такие исследования как экспериментальные, так и теоретические для алмаза не проводились. В этой связи особый интерес представляет сравнительное исследование температурной зависимости теплопроводности облученного чистого и легированного азотом алмаза, поскольку электрический заряд вакансий в алмазе определяется наличием в его решетке донорного азота. Это было главной задачей настоящей работы.

II. Методика эксперимента. Монокристаллы алмаза были выращены НРНТ методом (т.е. при высоком давлении и высокой температуре – High Pressure High Temperature) в системе Fe-Ni-C. Поскольку азот легко встраивается в решетку алмаза вместо атомов углерода при высокой температуре, то при синтезе легированного кристалла азот поступал в ростовую ячейку из окружающей атмосферы. Для синтеза чистого кристалла в ячейку добавляли алюминий, который поглощал азот, не позволяя ему внедриться в решетку кристалла. Образцы алмазов в форме прямоугольных параллелепипедов были вырезаны из монокристаллов. Все грани пластин механически отполированы до шероховатости поверхности $R_a < 20$ нм. Многосекторная пластина L62 чистого алмаза типа Па имела широкую грань с ориентацией (100), ее узкие боковые грани ориентированы вдоль плоскости (110). У односекторной пластины L61 алмаза типа Ib, содержащей азот N_s в концентрации ~ 70 ppm, ориентация широких граней была вдоль (111), а узких граней – вдоль плоскостей {112}. Обычно (111)-секторные пластины имеют самую высокую концентрацию примесного азота [28], и можно ожидать достаточно однородное распределение азота в объеме пластины. Теплопроводность чистого образца измеряли вдоль оси [110], а образца, легированного азотом, – вдоль [112]. Характеристики образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры исследованных образцов. $l_C^0 = 1.115(d_1 \times d_2)^{1/2}$ – длина Казимира, l_C – скорректированная длина Казимира с учетом отклонения поперечного сечения образца от квадратной формы и конечной длины L образца, $\kappa(298\text{ K})$ – теплопроводность при 298 K

Sample	Dimensions $d_1 \times d_2 \times L$, mm	Axis	l_C^0 , mm	l_C , mm	$\kappa(298\text{ K})$, $\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
L61	$0.515 \times 3.99 \times 3.99$	[112]	1.60	0.974	18.3 ± 0.5
L62	$0.505 \times 4.00 \times 3.99$	[110]	1.58	0.964	22.4 ± 0.6

Облучение пластин электронами проводилось в линейном электронном ускорителе с фиксированной

энергией 3 МэВ. Поток электронов был перпендикулярен широким граням пластины. Температура образца во время облучения не превышала 50°C . Согласно расчетам работы [1] пробег электронов с энергией 3 МэВ в алмазе составляет примерно 4.7 мм, что дает почти постоянный профиль повреждений по толщине нашего образца. Результаты эксперимента [29] также указывают на постоянный профиль повреждений в нашем случае. Каждый электрон, прошедший через образец, создает примерно 0.16 вакансий. Таким образом, при флюенсе в $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, достигнутом в нашем эксперименте, в 1 cm^3 образца образовалось приблизительно 1.6×10^{19} пар Френкеля (или около 90 ppm). Большинство этих пар практически мгновенно рекомбинировало.

В результате облучения в решетке алмаза создается множество оптически активных и парамагнитных дефектных центров. Некоторые центры были надежно идентифицированы с конкретными атомистическими дефектами. Так бесфононные линии 741 нм (1.673 эВ) и 394 нм (3.149 эВ) в оптическом спектре поглощения, именуемые как GR1 и ND1 соответственно, обусловлены нейтральной вакансией V^0 [30, 31] с электронным спином $S = 0$ в основном состоянии и отрицательно заряженной вакансией V^- [31] с $S = 3/2$ [32]. Межузلية I^0 идентифицируются в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) по линии R2 со спином $S = 1$ в возбужденном (3-хкратно вырожденном [33]) состоянии, которое лежит на 50 мэВ выше основного состояния с $S = 0$, и является наиболее распространенным парамагнитным дефектом в облученном электронами алмазе типа Па [7]. В N-содержащем алмазе согласно расчетам [8] реконструированные отрицательно заряженные пары Френкеля могут иметь спин $S = 3/2$. Такие дефекты, вероятно, связаны с центрами W11, W12, W13, W14 в спектре ЭПР. Аналогичные нейтральные метастабильные пары Френкеля со спином $S = 1$, возможно, существуют в облученных чистых алмазах [8] (центры A1, A2, A3). Вакансионные кластеры из двух и более вакансий также имеют $S = 1$.

Тип и концентрацию оптически активных дефектов в образцах мы определяли из измеренных оптических спектров, а концентрацию парамагнитных дефектов – из магнитопольевой и температурной зависимости намагниченности $M(H, T)$ [34]. Спектры оптического поглощения регистрировали с помощью инфракрасного (ИК) Фурье спектрометра Infracalum FT-801 в средней ИК-области спектра и спектрометра Shimadzu UV-2501 PC в ультрафиолетовом (УФ)-видимом-ближнем ИК-диапазоне. Спектры поглощения ИК и УФ-видимого-ближнего ИК-диапазона из-

меряли при 300 и 80 К соответственно. Содержание дефектов определяли по интегральным и пиковым значениям интенсивности отдельных полос в спектрах оптического поглощения, используя табличные коэффициенты для пересчета интенсивности полос в соответствующую абсолютную концентрацию (см., например, работу [19]). Намагниченность измеряли на СКВИД-магнитометре (Quantum Design MPMS XL-7) при температурах от 2 до 300 К в магнитных полях до 7 Тл.

Измерения теплопроводности выполнены с использованием метода стационарного продольного теплового потока. Разность температур вдоль теплового потока в образце измеряли с помощью батареи из 10 термопар типа хромель-константан, закрепленной на образце. Тепловой поток создавали с помощью электрического резистора, приклеенного к торцу образца. Противоположным концом образец прижимался к теплостоку, температуру которого регулировали. Для измерения температуры образца использовали резистивный термометр Cernox CX-1050-SD (LakeShore Cryotronics), закрепленный на теплостоке. Разность температур между образцом и теплостоком измеряли с помощью термопары хромель-константан. Для минимизации тепловых потерь с образца измерения выполнялись в высоком вакууме, а при измерениях выше комнатной температуры устанавливали многослойный радиационный экран вокруг образца. Дополнительная информация о методике измерений имеется в работах [35, 36].

III. Результаты и обсуждение. Образцы до облучения (исходные) и соответствующие им величины имеют индекс “o” (original), а после облучения – индекс “e” (e-irradiated). Согласно оптической спектроскопии концентрация $[N_s^0]$ была 70 ± 5 ppm в пластине легированного азотом алмаза L61o и менее 1 ppm в пластине чистого алмаза L62o в исходном состоянии. После облучения электронами в пластине L62e концентрация вакансий $[V^0]$, определенная по пиковой интенсивности поглощения в линии GR1, составила около 9 ppm. В пластине легированного алмаза L61e облучение сформировало отрицательно заряженные вакансии V^- (система ND1). Из концентрации положительно заряженных атомов азота $[N_s^+]$, определенной по поглощению на рамановской частоте 1332 см^{-1} , мы имеем верхнюю оценку для концентрации отрицательно заряженных вакансий, находящихся во всех агрегатах, $[V^-] \leq [N_s^+]$, которая меняется от 32 до 42 ppm в разных областях пластины, что примерно в 4 раза больше, чем в пластине L62e чистого алмаза. Нейтральные вакансии V^0 в концентрации на два порядка величины меньше, чем

$[V^-]$, обнаружены в спектрах фотолюминесценции. Малая концентрация одиночных вакансий в чистом алмазе L62e по сравнению с алмазом L61e, легированном азотом, согласуется с результатами других работ [37]. Если предположить, что концентрация вакансий после облучения должна быть одинаковой в обеих пластинах, то следует допустить, что большая часть нейтральных вакансий в нашем чистом алмазе находится в парах Френкеля и в вакансионных кластерах. Другой альтернативой может быть предположение о том, что в чистом алмазе рекомбинация радиационных дефектов происходит интенсивнее, чем в легированном азотом алмазе. Причиной этого может быть захват вакансий и межузлий в поле деформации примесного азота, что препятствует их рекомбинации [10]. Отметим, что в спектре поглощения легированной пластины L61e выделяется линия “523 нм”, которая предположительно соответствует агрегатам $N \dots I$.

Измерения намагниченности позволяют при определенных обстоятельствах определить спин парамагнитного дефекта в основном состоянии и его концентрацию в алмазе (см., например, [19, 34]). Такими дефектами в данной работе являются нейтральный азот N_s^0 ($S = 1/2$), отрицательно заряженная вакансия V^- ($S = 3/2$), пары Френкеля $V^0 \dots I_{[001]}^0$ ($S = 1$) и $V^- \dots I_{[001]}^0$ ($S = 3/2$), нейтральный азот, захвативший межузлие, $N_s^0 \dots I_{[001]}^0$ ($S = 1/2$), и азотное межузлие $N_I \dots I_{[001]}^0$ ($S = 1/2$). Два последних дефекта, будучи заряжены отрицательно, имеют $S = 0$ [11]. Напомним также, что одиночные нейтральные дефекты V^0 и $I_{[001]}^0$ являются диамагнитными ($S = 0$) и не проявляются в намагниченности $M(H, T)$. Концентрация дефектов, определенная из намагниченности образцов, представлена в табл. 2. Данные по $[N_s^0]$ для легированного образца L61o хорошо согласуются с данными, полученными из спектров оптического поглощения. Несколько худшее согласие имеется для данных по $[N_s^0]$ и $[V^-]$ для этого образца после облучения (L61e).

Экспериментальные данные по $\kappa(T)$ образцов до облучения и после него представлены на рис. 1. Исходные образцы L62o и L61o показывают зависимость $\kappa(T)$, которая характерна для чистых алмазов [35] и алмазов, легированных азотом [38]. Измеренную зависимость $\kappa(T)$ необлученного чистого алмаза можно удовлетворительно аппроксимировать теоретическими зависимостями, рассчитанными с помощью как феноменологической модели Каллавэя [35], так и первопринципного подхода [39, 40]. В расче-

Таблица 2. Концентрация (в единицах ppm) парамагнитных дефектов со спином S в основном состоянии и вероятная атомистическая конфигурация в образцах, определенная из данных по намагниченности $M(H, T)$. V_n^0 обозначает цепочечные кластеры из $n \geq 2$ нейтральных вакансий. Идентификация дефектов $S = 1/2$ с атомами N_s^0 неприменима для образца L62e чистого алмаза, где их концентрация < 1 ppm

S	Sample				Structure
	L62o	L62e	L61o	L61e	
1/2	0.16(2)	3(1)	73(1)	49(1)	N_s^0
1	0	~ 1.5	0	0	$V_n^0; V^0 \dots I_{[001]}^0$
3/2	0	~ 0.5	0	23(1)	$V^-; V^- \dots I_{[001]}^0$

тах достаточно учесть только три обычных процесса рассеяния фононов: фонон-фононное рассеяние, рассеяние на изотопах и на границах образца. Фонон-фононное рассеяние, возникающее из-за ангармонизма межатомного потенциала, доминирует при относительно высоких температурах справа от пика в $\kappa(T)$. Изотопическое рассеяние, обусловленное различием атомных масс изотопов ^{12}C и ^{13}C , вносит существенный вклад в тепловое сопротивление при температурах в районе пика, в том числе вблизи комнатной температуры. Изотопическое рассеяние возникает из-за примеси тяжелого изотопа ^{13}C в природной смеси изотопов углерода (98.93 % ^{12}C и 1.07 % ^{13}C). Отражение фононов от поверхности образца служит источником граничного рассеяния. Этот процесс может быть диффузным или зеркальным. Вероятность зеркального отражения P тем выше, чем больше отношение длины волны фонона λ_{ph} к средней шероховатости поверхности η . Если же $\lambda_{ph} \ll \eta$, то рассеяние имеет почти чисто диффузный характер ($P \approx 0$). Вероятность зеркального рассеяния растет с уменьшением температуры, поскольку при этом линейно растет длина волны доминирующих в теплопроводности тепловых фононов. Граничное рассеяние определяет теплопроводность при низких температурах слева от пика. В случае доминирования диффузного рассеяния $\kappa(T) \sim T^3$, а для чисто зеркального рассеяния ($P \approx 1$) $\kappa(T) \sim T^1$, причем теплопроводность выше, чем для диффузного варианта. В полированных алмазах граничное рассеяние проявляет частотно зависимый зеркальный характер при гелиевых температурах [35, 41, 42].

Экспериментальную зависимость $\kappa(T)$ исходного легированного азотом алмаза не удастся удовлетворительно аппроксимировать модельными зависимостями с учетом трех указанных выше процессов рассеяния фононов. Добавление процесса рассеяния на связанных носителях позволяет получить отличное совпадение рассчитанной по модели Каллавэя зависимости с измеренной $\kappa(T)$ в пределах эксперимен-

тальной погрешности. Такого же результата можно достигнуть и в случае необлученного чистого алмаза, если добавить процесс рассеяния фононов на связанных носителях. Однако параметры этого рассеяния сильно отличаются от параметров рассеяния в алмазе, легированном азотом. Подгоночные параметры модели представлены в табл. 3. Отметим, что в случае чистого алмаза рассеяние на связанных носителях дает небольшую добавку в суммарную скорость рассеяния фононов.

Небольшое превышение теплопроводности легированного образца над теплопроводностью чистого образца при $T < 8$ К может быть обусловлено двумя причинами. (1) Шероховатость поверхности η легированного образца существенно меньше, чем чистого образца (см. табл. 3), что создает большую вероятность зеркального рассеяния фононов от поверхности и, соответственно, приводит к более высокой теплопроводности при данной температуре, несмотря на меньшую длину пробега фононов l_b . (2) Согласно расчетам фононной фокусировки пластина L61o легированного алмаза при ориентации теплового потока вдоль оси [112] имеет теплопроводность примерно на 8 % больше, чем пластина L62o чистого алмаза при тепловом потоке вдоль оси [110] в режиме диффузного граничного рассеяния фононов. Но при $T > 8$ К дополнительное рассеяние на азотсодержащих точечных дефектах, наряду с изотопическим рассеянием, обуславливает доминирование суммарного рассеяния на точечных дефектах над граничным рассеянием, и теплопроводность легированного кристалла становится меньше, чем чистого кристалла.

После облучения теплопроводность образцов сильно уменьшилась (см. рис. 1), и, соответственно, тепловое сопротивление возросло во всем диапазоне температур. На рисунке 2 показано отношение добавочного теплового сопротивления образца, обусловленного появлением радиационных дефектов после облучения, к его сопротивлению в исходном состоянии $-\rho_{rd}(T)/\rho_o(T)$. Для пластины чистого алмаза L62 наибольший эффект наблюдается при ~ 25 К, где $\rho_{rd}(T)/\rho_o(T) \approx 350$. Эффект уменьшается с ростом температуры и составляет 1.56 раза при 300 К. По сравнению с чистым алмазом сопротивление легированного алмаза после облучения увеличилось гораздо слабее при низких температурах, но сильнее – при высоких температурах. Последнее качественно согласуется с результатом работы [15]. Интересно, что при температурах ниже 50 К теплопроводность азотсодержащего алмаза оказалась выше теплопроводности чистого алмаза

Таблица 3. Подгоночные параметры модели Каллауэя, обеспечивающие наилучшую подгонку к измеренным $\kappa(T)$ для образцов L62o и L61o. Параметр скорости рассеяния на точечных дефектах $A_{pd} = A_{iso}^{(nat)}$, вызванное изотопическим рассеянием в алмазе с природной композицией изотопов углерода, равен $4.109 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$. Параметры $(D_{u'}^a)^4 N$, Δ , a^* характеризуют скорость рассеяния на связанных носителях заряда; l_b и η – длина пробега фононов при диффузном рассеянии на границах образца и шероховатость поверхности; sd – стандартное отклонение модели от измеренных данных. Значения длины Казимира для образцов приведены в табл. 1. Аналитические формулы для скоростей рассеяния фононов и материальные константы для алмаза приведены в работах [19, 38, 40]. Ошибки в последних цифрах параметров даны в скобках

Sample	A_{pd} , $10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$	$(D_{u'}^a)^4 N$, $10^{20} \text{ eV}^4 \text{ cm}^{-3}$	Δ , K	a^* , nm	l_b , mm	η , nm	sd, %	l_b/l_C
L62o	4.83(16)	—	—	—	2.93(9)	7.8(3)	2.9	3.04(9)
L62o	4.109	0.65(10)	1450(80)	0.126(7)	2.92(9)	7.7(3)	2.0	3.03(9)
L61o	10.4(4)	3.3(4)	350(20)	0.60(3)	2.24(8)	4.7(2)	1.7	2.30(8)

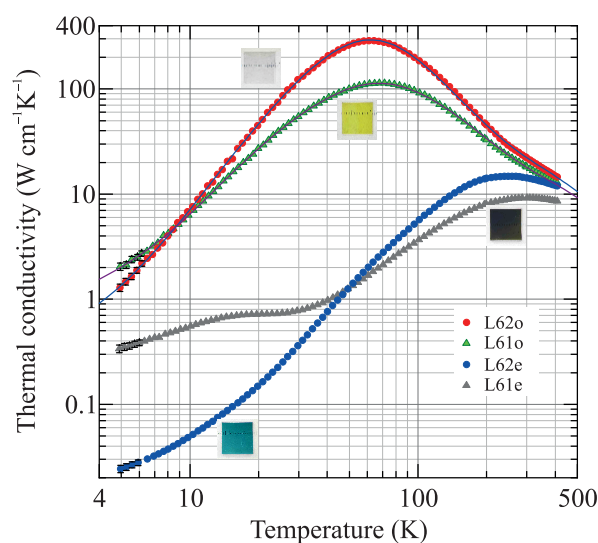


Рис. 1. (Цветной онлайн) $\kappa(T)$ исходного образца L62o алмаза типа IIa, исходного образца L61o алмаза типа Ib и облученных образцов L62e и L61e: экспериментальные данные показаны символами, а модельные зависимости – линиями. Рядом с кривыми представлены фотографии соответствующих образцов

(рис. 1). Этот экспериментальный факт является новым неожиданным результатом настоящей работы.

Обратим внимание, что рассеяние фононов на точечных дефектах по механизму Клеменса приводит к подавлению теплопроводности в области пика $\kappa(T)$: наибольший эффект реализуется в максимуме $\kappa(T)$, он быстро уменьшается – с понижением температуры слева от пика, но гораздо медленнее – с повышением температуры справа от пика (см., например, [38]). При этом пик $\kappa(T)$ остается достаточно симметричным с увеличением концентрации точечных дефектов (на графике в двойном логарифмическом масштабе). Однако наши измерения обнаружили сильнейшее подавление теплопроводности алмаза при низких температурах после облучения. Это ука-

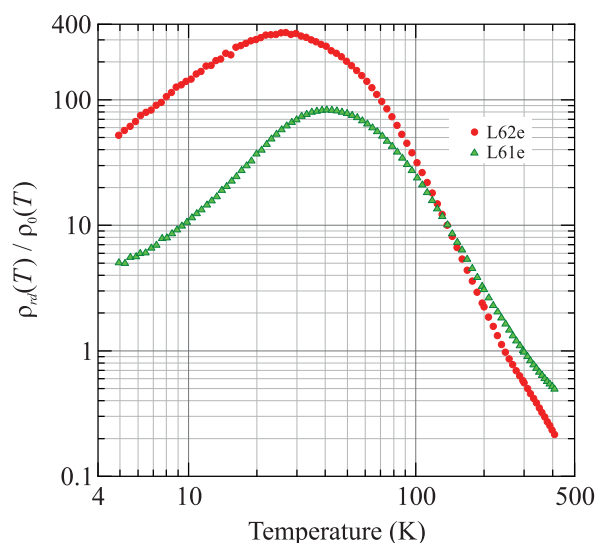


Рис. 2. (Цветной онлайн) Отношение добавочного теплового сопротивления облученного образца $\rho_a(T)$ к сопротивлению исходного образца $\rho_o(T)$ как функция температуры

зывает на то, что рассеяние фононов на точечных дефектах по механизму Клеменса не является главной причиной наблюдаемого поведения $\kappa(T)$, а оно обусловлено другими специфическими механизмами рассеяния на радиационных дефектах (вакансиях, их агрегатах, в том числе парах Френкеля), вклад которых в тепловое сопротивление огромный, по крайней мере, при низких температурах. Этот вклад сильно меняется с температурой. При $T \gtrsim 300 \text{ K}$ он уменьшается и сопоставим с вкладом фонон-фононного рассеяния и рассеяния на точечных дефектах по механизму Клеменса. Модельные расчеты с учетом рассеяния фононов на связанных носителях только одного типа дают лишь грубое приближение к измеренным зависимостям $\kappa(T)$. Очевидно, что учет двух и более разных типов радиационных дефектов позволит улучшить согласие расчетов с экспериментом, но это выходит за рамки настоящей работы.

При анализе экспериментальных данных по $\kappa(T)$ учтем следующие обстоятельства. Концентрация радиационных дефектов в наших образцах очень маленькая – порядка десятка дефектов на миллион атомов регулярной решетки алмаза. В чистом алмазе подавляющее большинство радиационных дефектов – вакансии, межузлия, их агрегаты, включая пары Френкеля находятся в нейтральном зарядовом состоянии. Однако в легированном азотом алмазе вакансии и пары Френкеля заряжены отрицательно, а межузлия – в нейтральном состоянии. Изменение зарядового состояния дефекта может изменить скорость рассеяния фононов на нем по механизму Клеменса за счет измерения локальных силовых постоянных решетки вблизи дефекта. Но эти изменения не могут привести к изменению теплопроводности на порядки величин при низких температурах при столь низкой концентрации дефектов, указанной выше. Предположительно, сильнейшее подавление теплопроводности облученного алмаза обусловлено рассеянием фононов на связанных с радиационными дефектами носителях заряда. Такое рассеяние возникает, если основное орбитально-вырожденное электронное состояние дефекта расщепляется по той или иной причине, расщепление подуровней составляет порядка от единиц до десятков мэВ, а локализация волновой функции – порядка межатомных расстояний. Скорость рассеяния на связанных носителях сильно зависит от зарядового состояния дефекта: как правило, она большая для нейтральной легирующей примеси, но рассеяние исчезает для заряженного дефекта, если носитель заряда “освобождается” от легирующего центра.

В случае чистого алмаза рассеяние фононов на нейтральных вакансиях осуществляется посредством как обычного механизма Клеменса, так и, видимо, механизма фонон-электронного взаимодействия. Последний механизм, по-видимому, обеспечивает скорость рассеяния на несколько порядков выше, чем первый при низких температурах. Это рассеяние обуславливает низкую теплопроводность чистого алмаза по сравнению с легированным азотом алмазом при низких температурах. Этот экспериментальный результат наводит на мысль, что скорость рассеяния фононов на отрицательно заряженных вакансиях в азотсодержащем алмазе типа Ib значительно меньше, чем на нейтральных вакансиях в чистом алмазе. Причем, видимо, значительно уменьшается именно скорость рассеяния фононов на связанных носителях, а может, этот механизм рассеяния и вовсе выключается. Сильное же подавление теплопроводности легированного алмаза при умеренных и

высоких температурах может быть обусловлено рассеянием фононов на электронах, связанных с отрицательно заряженными парами Френкеля. Таких пар практически нет в чистом алмазе, где пары Френкеля нейтральные. Таким образом, видимо, нейтральные межузлия I^0 , отрицательно заряженные вакансии V^- и нейтральные пары Френкеля $V^0 \dots I^0_{[001]}$ вносят относительно небольшой вклад в тепловое сопротивление в облученных алмазах. Ценную информацию о роли различных радиационных дефектов может дать исследование теплопроводности образцов, подвергнутых после облучения последовательным изохронным отжигам при высоких температурах. Такие эксперименты выполнены нами, и их результаты будут опубликованы.

IV. Заключение. Впервые проведено сравнительное экспериментальное исследование теплопроводности монокристаллических образцов чистого и легированного азотом алмаза, облученных 3 МэВ электронами при флюенсе $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, в широком интервале температур. После облучения теплопроводность при комнатной температуре уменьшилась примерно в 1.56 и 2 раза для чистого и легированного алмаза соответственно, что свидетельствует о примерно равном вкладе радиационных дефектов (вакансий, их агрегатов, включая пары Френкеля) в тепловое сопротивление по сравнению с вкладом фонон-фононных процессов и нерадиационных точечных дефектов решетки в исходных образцах. Сильнейшее подавление теплопереноса произошло при низких температурах, где теплопроводность алмазов уменьшилась на 2–3 порядка величины. Причем теплопроводность легированного алмаза стала выше, чем чистого алмаза при $T < 50 \text{ К}$, и тепловое сопротивление материалов стало практически полностью определяться рассеянием фононов на радиационных дефектах: нейтральных вакансиях в чистом алмазе и отрицательно заряженных парах Френкеля в легированном азотом алмазе.

Температурная зависимость теплопроводности облученных образцов не соответствует $\kappa(T)$ для кристалла с доминированием рассеяния фононов на точечных дефектах по механизму Клеменса при температурах вблизи и ниже пика в $\kappa(T)$ для исходных образцов. Огромное падение теплопроводности после облучения может быть обусловлено главным образом взаимодействием тепловых фононов с носителями заряда, связанными с радиационными дефектами – нейтральными вакансиями в чистом алмазе и отрицательно заряженными парами Френкеля в легированном азотом алмазе. Отрицательно заряженные вакансии и нейтральные межузлия

не являются главными акторами подавления теплопроводности в облученных алмазах. Большее подавление низкотемпературной теплопроводности чистого алмаза указывает на наличие, по меньшей мере, двух сортов рассеивающих фононы дефектов, которые действуют, видимо, по механизму фонон-электронного взаимодействия. Параметры рассеяния различны для разных сортов дефектов, что обуславливает отличающиеся зависимости $\kappa(T)$ для чистого и легированного алмазов. Таким образом, изменение зарядового состояния точечных дефектов решетки может кардинально изменить скорость рассеяния тепловых фононов на них, особенно при низких температурах.

Финансирование работы. Работа в части исследования теплопроводности и намагниченности выполнена по государственному заданию Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”; в части исследования оптических спектров выполнена по государственному заданию Института геологии и минералогии имени В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (FWZN-2026-0014).

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

1. B. Campbell, W. Choudhury, A. Mainwood, M. Newton, and G. Davies, “Lattice damage caused by the irradiation of diamond”, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A* **476**, 680 (2002).
2. S. J. Pearton, A. Aitkaliyeva, M. Xian, F. Ren, A. Khachatryan, A. Idefonso, Z. Islam, M. A. J. Rasel, A. Haque, A. Y. Polyakov, and J. Kim, “Review Radiation damage in wide and ultra-wide bandgap semiconductors”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **10**, 055008 (2021).
3. A. V. Inyushkin, “Thermal conductivity of group IV elemental semiconductors”, *J. Appl. Phys.* **134**, 221102 (2023).
4. M. E. Newton, B. A. Campbell, D. J. Twitchen, J. M. Baker, and T. R. Anthony, “Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy-interstitial recombination in diamond”, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 618 (2002).
5. J. W. Steeds and S. Kohn, “Annealing of electron radiation damage in a wide range of Ib and IIa diamond samples”, *Diam. Relat. Mater.* **50**, 110 (2014).
6. K. Iakoubovskii, I. Kiflawi, K. Johnston, A. Collins, G. Davies, and A. Stesmans, “Annealing of vacancies and interstitials in diamond”, *Proceedings of the 22nd International Conference on Defects in Semiconductors, Physica B: Condens. Matter* **340–342**, 67 (2003).
7. D. C. Hunt, D. J. Twitchen, M. E. Newton, J. M. Baker, T. R. Anthony, W. F. Banholzer, and S. S. Vagarali, “Identification of the neutral carbon <100>-split interstitial in diamond”, *Phys. Rev. B* **61**, 3863 (2000).
8. J. P. Goss, M. J. Rayson, P. R. Briddon, and J. M. Baker, “Metastable Frenkel pairs and the W11–W14 electron paramagnetic resonance centers in diamond”, *Phys. Rev. B* **76**, 045203 (2007).
9. K. Iakoubovskii, S. Dannefaer, and A. Stesmans, “Evidence for vacancy-interstitial pairs in Ib-type diamond”, *Phys. Rev. B* **71**, 233201 (2005).
10. I. Kiflawi, A. T. Collins, K. Iakoubovskii, and D. Fisher, “Electron irradiation and the formation of vacancy-interstitial pairs in diamond”, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 046216 (2007).
11. S. Felton, B. L. Cann, A. M. Edmonds, S. Liggins, R. J. Cruddace, M. E. Newton, D. Fisher, and J. M. Baker, “Electron paramagnetic resonance studies of nitrogen interstitial defects in diamond”, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 364212 (2009).
12. G. A. Watt, M. E. Newton, and J. M. Baker, “EPR and optical imaging of the growth-sector dependence of radiation-damage defect production in synthetic diamond”, *Diam. Relat. Mater.* **10**, 1681 (2001).
13. G. Davies, “Current problems in diamond: towards a quantitative understanding”, *Physica B: Condens. Matter* **273–274**, 15 (1999).
14. J. W. Vandersande, “Thermal-conductivity reduction in electron-irradiated type-IIa diamonds at low temperatures”, *Phys. Rev. B* **15**, 2355 (1977).
15. E. A. Burgemeister and C. A. J. Ammerlaan, “High-temperature thermal conductivity of electron-irradiated diamond”, *Phys. Rev. B* **21**, 2499 (1980).
16. E. A. Burgemeister, C. A. J. Ammerlaan, and G. Davies, “Thermal and optical measurements on vacancies in type IIa diamond”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L691 (1980).
17. D. T. Morelli, *Thermal conductivity of diamond, in Chemistry and Physics of Carbon*, ed. by P. A. Thrower (Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1994), v. 24, ch. 2, p. 45.
18. Z. Guo, X. Zhu, K. Wang, Y. Zhang, Y. Tian, and H. Wang, Influence of near threshold energy electron irradiation on the thermal conductivity of IIa diamond”, *Appl. Phys. Lett.* **119**, 182105 (2021).
19. A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, A. P. Yelisseyev, and V. G. Vins, “Thermal conductivity of type-Ib HPHT synthetic diamond irradiated with electrons”, *Diam. Relat. Mater.* **139**, 110302 (2023).
20. D. T. Morelli, T. A. Perry, and J. W. Farmer, “Phonon scattering in lightly neutron-irradiated diamond”, *Phys. Rev. B* **47**, 131 (1993).
21. D. T. Morelli and C. Uher, “Correlating optical absorption and thermal conductivity in diamond”, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 165 (1993).

22. C. Uher and D.T. Morelli, "Influence of neutron irradiation on the thermal conductivity of vapor-deposited diamond", *J. Appl. Phys.* **76**, 1515 (1994).
23. P. G. Klemens, "The scattering of low-frequency lattice waves by static imperfections", *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 1113 (1955).
24. I. Pomeranchuk, "Thermal conductivity of dielectrics at temperatures lower than that of Debye", *J. Phys. USSR* **6**, 237 (1942).
25. R.W. Keyes, "Low-temperature thermal resistance of *n*-type germanium", *Phys. Rev.* **122**, 1171 (1961).
26. M. Fava, N.H. Protik, C. Li, N.K. Ravichandran, J. Carrete, A. van Roekeghem, G.K.H. Madsen, N. Mingo, and D. Broido, "How dopants limit the ultrahigh thermal conductivity of boron arsenide: a first principles study", *npj Computational Materials* **7**, 54 (2021).
27. G. Li, Z. Cui, and R. Guo, "Impact of point defect charge states on the thermal conductivity of AlN", *Phys. Rev. B* **111**, 094102 (2025).
28. R. C. Burns, V. Cvetkovic, C. N. Dodge, D. J. F. Evans, M. L. T. Rooney, P. M. Spear, and C. M. Welbourn, "Growth-sector dependence of optical-features in large synthetic diamonds", *J. Cryst. Growth* **104**, 257 (1990).
29. A. M. Zaitsev, K. S. Moe, and W. Wang, "Optical centers and their depth distribution in electron irradiated CVD diamond", *Diamond Relat. Mater.* **71**, 38 (2017).
30. J. Walker, "Optical absorption and luminescence in diamond", *Rep. Prog. Phys.* **42**, 1605 (1979).
31. G. Davies, S. C. Lawson, A. T. Collins, A. Mainwood, and S. J. Sharp, "Vacancy-related centers in diamond", *Phys. Rev. B* **46**, 13157 (1992).
32. J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S. C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh, and Y. Morita, "EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond", *Phys. Rev. B* **45**, 1436 (1992).
33. J. P. Goss, B. J. Coomer, R. Jones, T. D. Shaw, P. R. Briddon, M. Rayson, and S. Oberg, "Self-interstitial aggregation in diamond", *Phys. Rev. B* **63**, 195208 (2001).
34. A. N. Taldenkov, A. V. Inyushkin, E. A. Chistotina, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, and E. N. Mokhov, "Magnetic properties of the natural and isotope-modified diamond and silicon carbide", *EPJ Web Conf.* **185**, 04007 (2018).
35. A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, A. V. Koliadin, and A. N. Katrusha, "Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds", *Phys. Rev. B* **97**, 144305 (2018).
36. V. G. Ralchenko, A. V. Inyushkin, G. Shu, B. Dai, I. A. Karateev, A. P. Bolshakov, A. A. Khomich, E. E. Ashkinazi, E. Zavedeev, J. Han, and J. Zhu, "Thermal conductivity of diamond mosaic crystals grown by chemical vapor deposition: Thermal resistance of junctions", *Phys. Rev. Applied* **16**, 014049 (2021).
37. A. T. Collins and A. Dahwich, "The production of vacancies in type Ib diamond", *J. Phys. Condens. Matter* **15**, L591 (2003).
38. A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, V. G. Ralchenko, G. Shu, B. Dai, A. P. Bolshakov, A. A. Khomich, E. E. Ashkinazi, K. N. Boldyrev, A. V. Khomich, J. Han, V. I. Konov, and J. Zhu, "Thermal conductivity of pink CVD diamond: Influence of nitrogen-related centers", *J. Appl. Phys.* **133**, 025102 (2023).
39. G. Guo, X. Yang, J. Carrete, and W. Li, "Revisiting the thermal conductivity of Si, Ge and diamond from first principles: roles of atomic mass and interatomic potential", *J. Phys. Condens. Matter* **33**, 285702 (2021).
40. A. V. Inyushkin, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, A. A. Khomich, D. A. Chernodubov, A. N. Taldenkov, V. V. Saraykin, and S. Y. Kilin, "Thermal conductivity of chemical vapor deposition diamond enriched with ^{13}C isotope", *J. Appl. Phys.* **137**, 125109 (2025).
41. R. Berman and M. Martinez, *The thermal conductivity of diamonds*, in *Diamond Research 1976. Suppl. to Ind. Diam. Rev.* (Industrial Diamond Information Bureau, London, 1976), p. 7.
42. J. W. Vandersande, "Boundary scattering in five natural type-IIa diamonds", *Phys. Rev. B* **13**, 4560 (1976).