

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАКАНСИЙ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*И. Н. Мешков<sup>a</sup>, М. К. Есеев<sup>б, 1</sup>, И. В. Кузив<sup>б</sup>, А. А. Костин<sup>б</sup>,  
А. А. Сидорин<sup>a</sup>, О. С. Орлов<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>б</sup> Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова,  
Архангельск, Россия

В статье представлены результаты исследования дефектов синтетических монокристаллических алмазных пластин после облучения электронами. Приведены данные о распределении концентрации дефектов в ИК-диапазоне. Помимо ИК-спектроскопии, для изучения дефектов в алмазах была использована позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС). Показано, что ПАС с использованием монохроматического пучка позитронов можно использовать как метод неразрушающего контроля распределения вакансий по глубине алмазной пластины.

The paper presents the results of the investigation of the defects in synthetic monocrystalline diamond plates after electron irradiation. Data on defect concentration distribution in the IR range are given. In addition to infrared spectroscopy, positron annihilation spectroscopy (PAS) was used to study the vacancy defects in diamonds. It is shown that PAS using a monochromatic positron beam can be used as a method of nondestructive control of vacancy distribution along the depth of the diamond plate.

PACS: 78.70.Vj

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своей кубической кристаллической структуре с сильными ковалентными связями атомов углерода, а также рекордно высокой атомной плотности алмаз является наиболее перспективным широкозонным полупроводником. Однако многие уникальные свойства и перспективы высокотехнологичного применения алмаза определяются наличием и концентрацией различного вида дефектов кристаллической решетки.

По практическому значению наличие и концентрация дефектов могут выступать в качестве негативных или позитивных факторов. В первом случае их детектирование помогает в выбраковке изделий и совершенствовании технологических процессов

---

<sup>1</sup>E-mail: m.eseev@narfu.ru

изготовления алмазов. Во втором случае варьирование концентрацией дефектов позволяет получить уникальные свойства алмаза. В связи с этим интерес к дефектам в алмазах и механизмам их трансформации представляется актуальным как с точки зрения фундаментальной науки, так и для развития технологий получения монокристаллов алмаза HPHT и CVD с заданными свойствами. Большой интерес в нульмерных дефектах алмаза представляют собой дефекты вакансионного типа. Один из таких дефектов — NV-центр. NV-центр является одним из видов точечных дефектов алмаза, при котором один атом углерода в кристаллической решетке алмаза замещается атомом азота, а соседний узел решетки остается вакантным.

Сегодня позитронная аннигиляционная спектроскопия наряду с оптическими методами является актуальным методом исследования NV-центров, поскольку этот метод исследования является чрезвычайно чувствительным к дефектам на уровне кристаллической решетки. Широкое применение такого метода в изучении дефектов в полупроводниках началось с 1980-х гг. [1], а первая работа по изучению дефектов вакансионного типа в алмазах была опубликована в 2000 г. [2]. Позитронная аннигиляционная спектроскопия может быть реализована тремя методами: методом измерения времени жизни позитронов, методом измерения доплеровского уширения аннигиляционной линии и методом измерения углового распределения аннигиляционных фотонов [3, 4]. Мы исследовали дефекты в синтетических алмазных пластинах, возникающие при электронном облучении. Основная цель исследования заключалась в определении типа и концентрации дефектов. Инфракрасная спектроскопия использовалась для определения концентрации азота и дефектов до и после облучения, а позитронная аннигиляционная спектроскопия использовалась для определения наличия дефектов до и после облучения, а также изучения профиля распределения дефектов по глубине.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперимент проводился на двух монокристаллических алмазных пластинах (SAFU01 и SAFU02). Синтетические алмазные пластины были выращены по технологии НТНР с использованием метода температурного градиента. Затем с помощью лазера образцы были обработаны и имели размеры сторон  $4 \times 4$  мм и высоту 1,5 мм. До начала экспериментов оба образца были изучены методами ИК-спектроскопии и ПАС. Один образец (SAFU02) был оставлен в качестве референсного необлученного образца. Образец SAFU01 облучали электронами с энергией 10 МэВ ( $1,1 \cdot 10^{16}$  электронов), затем вновь облучали электронами с энергией 3 МэВ ( $1 \cdot 10^{18}$  электронов). Наличие и концентрация азота и дефектов в образце SAFU01 до и после каждой серии облучения определялись также с помощью ИК-спектроскопии и метода ПАС.

## ПОЗИТРОННАЯ АННИГИЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Для определения наличия дефектов в образце использовалась методика доплеровского уширения аннигиляционной линии. Измерение доплеровского уширения аннигиляционной линии проводилось с помощью детектора ORTEC HPGe (модель GEM25P4-70). Доплеровская спектроскопия реализована на установке LEPTA [5]. Энергия позитронов варьировалась от 0,1 до 26 кэВ. Источником позитронов стал

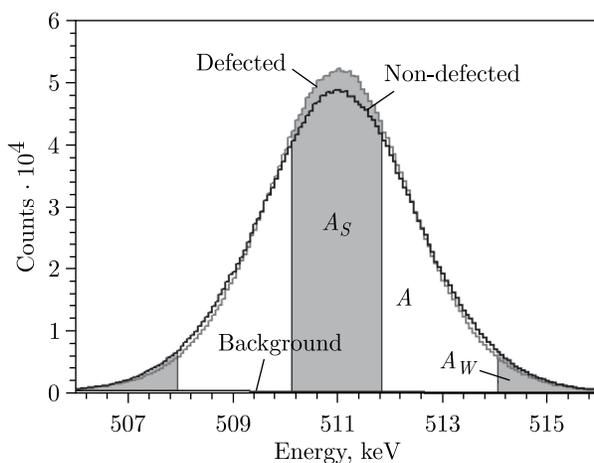


Рис. 1. Линии 511 кэВ для дефектных и бездефектных образцов

$^{22}\text{Na}$ , интенсивность потока составляла  $10^6 e^+/с$ , диаметр пятна пучка  $\sim 5$  мм. Для каждого образца собиралась статистика, состоящая из  $2,5 \cdot 10^5$  отсчетов на аннигиляционном пике 511 кэВ.

Метод доплеровского уширения линии аннигиляции используется для обнаружения вакансий, вакансионных кластеров, а также их концентрации. Сигнал от аннигиляции захваченного дефектом позитрона дает более узкий спектр аннигиляционной линии 511 кэВ по сравнению с тем, который создается при аннигиляции позитрона с электронами атомов идеальной структуры или электронами проводимости. Такое различие вызвано образованием дефектов — свободных полостей, в которых позитрон свободно «живет», упруго отражаясь от стенок полости, пока не аннигилирует с электроном одного из атомов стенки. В идеальной структуре позитрон рассеивается на атомах среды как упруго, так и неупруго. Неупругое рассеивание увеличивает разброс позитронов по энергии и, соответственно, величину доплеровского уширения аннигиляционных гамма-квантов. Каждый полученный спектр был проанализирован для расчета параметров  $S$  и  $W$  (рис. 1) с использованием программы SP-16K. Параметр  $S$  определяется как отношение площади ниже центральной части линии аннигиляции к общей площади в диапазоне этой линии. Большее значение параметра  $S$  означает большую концентрацию дефектов в образце. Параметр  $W$  отражает аннигиляции высокоимпульсных электронов и дает информацию о химическом окружении дефекта. Параметр  $W$  определяется как отношение площади под крылом линии 511 кэВ к общей площади, отмеченной этой линией. Метод ПАС с успехом использовался на установке LEPTA для изучения структуры кристаллических материалов в задачах материаловедения [6, 7].

## КАРТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Карты распределения основных дефектов были получены с помощью спектрометра МИКРАН-3 с охлаждаемым в жидком азоте фотодетектором в ИК-диапазоне волновых чисел от 1000 до  $1500 \text{ см}^{-1}$ . Перед началом эксперимента поверхность образца

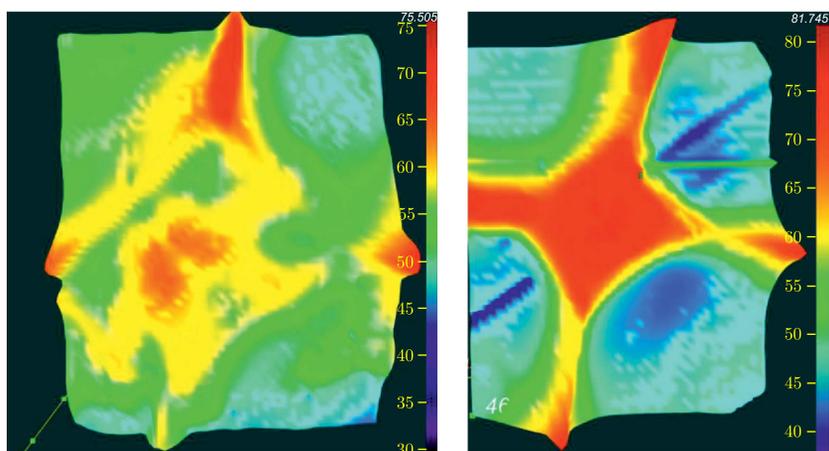


Рис. 2. ИК-спектр распределения С-дефектов (слева — SAFU01, справа — SAFU02)

была очищена этиловым спиртом. Была выбрана наилучшая область для картирования, с размерами 2311 на 2889 мкм. Шаг сканирования составляет 41,275 мкм. Размер луча был скорректирован апертурой, площадь луча —  $50 \times 50$  мкм. Ниже приведены карты распределения дефектов. Вертикальная шкала — пропускание в процентах. На рис. 2 показан ИК-спектр желтого алмаза с распределением С-дефекта (дефект С или донорный азот — это один атом азота, который изоморфно замещает атом углерода в решетке алмаза).

Концентрация дефектов С в этом алмазе рассчитывается по формуле [8]:

$$N_C(\text{ppm}) = (25 \pm 2) \mu_{1130}. \quad (1)$$

Концентрация дефекта С в алмазе SAFU02 варьируется от 59 до 189 ppm. Концентрация дефекта С в алмазе SAFU01 варьируется от 164 до 200 ppm. На рис. 3 показан

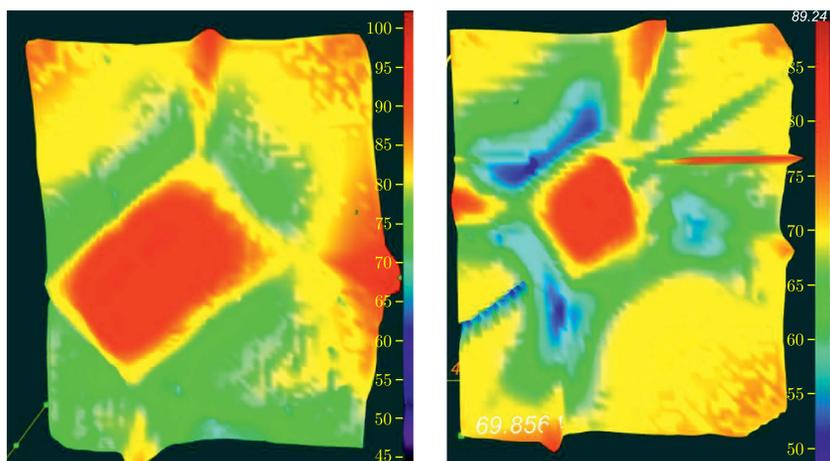


Рис. 3. ИК-спектр распределения А-дефектов (слева — SAFU01, справа — SAFU02)

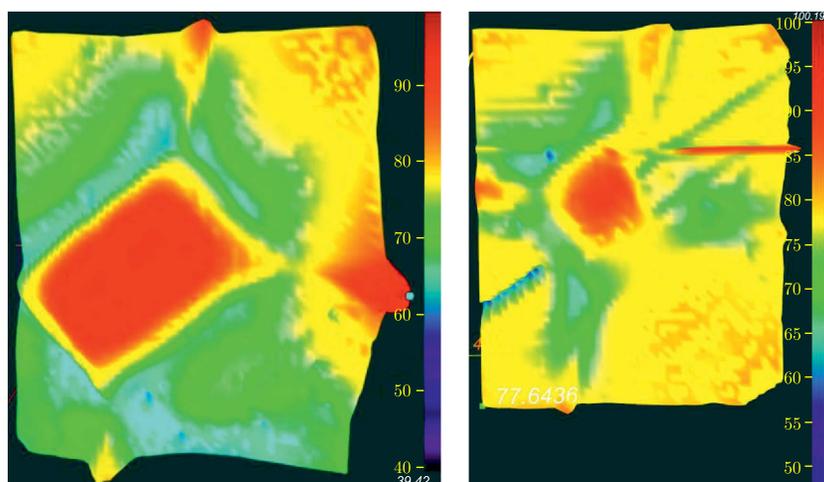


Рис. 4. ИК-спектр распределения  $N^+$ -дефектов (слева — SAFU01, справа — SAFU02)

ИК-спектр желтого алмаза с A-распределением дефектов (дефект A содержит два парных азота).

Концентрация атомов азота в виде A-дефектов в этом алмазе рассчитывается по формуле [9]:

$$N_A(\text{ppm}) = (16,2 \pm 1) \mu_{1282}. \quad (2)$$

Концентрация атомов азота в виде A-дефектов в алмазе SAFU02 составляет от 36 до 51 ppm. Концентрация атомов азота в виде A-дефектов в алмазе SAFU01 составляет от 50 до 70 ppm. На рис. 4 показан ИК-спектр желтого алмаза с распределением  $N^+$ -дефектов.

Пик на рамановской частоте  $1332 \text{ см}^{-1}$  означает, что некоторые дефекты C потеряли свой пятый валентный электрон и превратились в положительно заряженный ион азота  $N^+$ . Это происходит при облучении [10] (дефект  $N^+$  — это дефект C с положительно заряженным ионом азота). Концентрация дефектов  $C^+$  в этом состоянии рассчитывается как [11]:

$$N^+(\text{ppm}) = (5,5 \pm 1) \mu_{1332}. \quad (3)$$

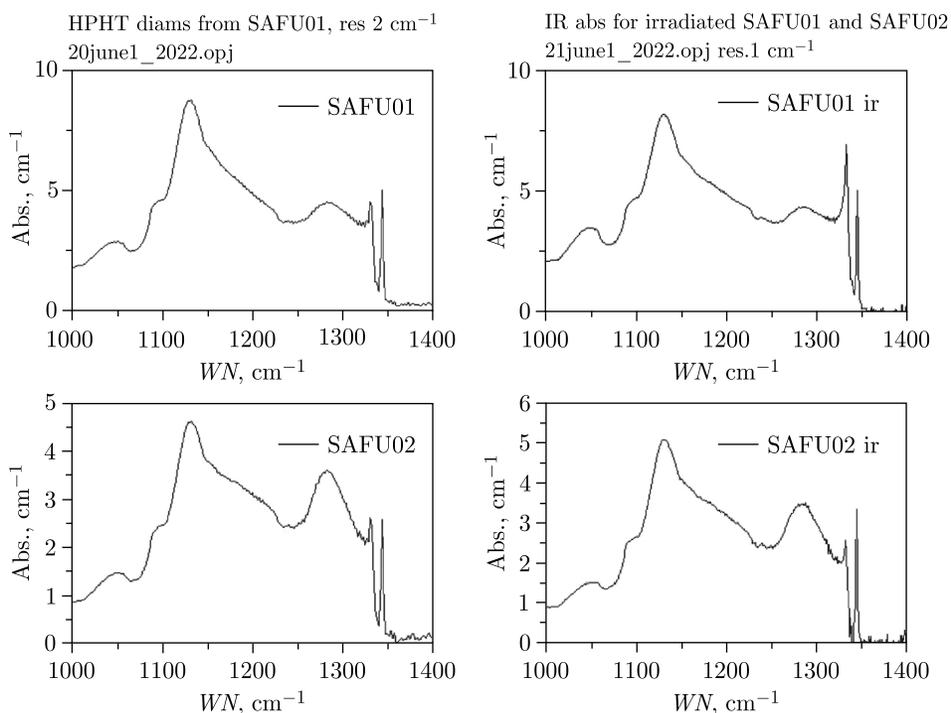
Концентрация дефектов  $C^+$  в алмазе SAFU02 составляет от 8 до 12 ppm. Концентрация дефектов  $C^+$  в алмазе SAFU01 составляет от 13 до 20 ppm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 5 представлено изменение внешнего вида образцов (слева — референсный необлученный образец SAFU02, посередине — образец SAFU01 после облучения электронами (10 МэВ,  $1 \cdot 10^{16}$  электронов), справа — образец SAFU01 после облучения электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов)). После облучения электронами с энергией 3 МэВ ( $1 \cdot 10^{18}$  электронов) образец SAFU01 изменил свой цвет.



Рис. 5. Изображение образцов до и после облучения электронами

Рис. 6. Результаты ИК-спектроскопии (слева — до облучения электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов), справа — после облучения электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов))

Результаты ИК-спектроскопии после и до облучения представлены на рис. 6. После облучения электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов) концентрация азота в образце SAFU01 уменьшилась с 220 до 200 ppm. Концентрация нейтральных вакансий составила 5,2 ppm, а концентрация отрицательных вакансий составила 20 ppm.

Для позитронной аннигиляционной спектроскопии алмазные пластины устанавливались на выходе позитронного пучка из ускорителя. Образцы облучались позитронами с энергиями от 0,1 до 26 кэВ. Максимальная глубина проникновения позитронного пучка в алмазную пластину составила 2,4 мкм. Результаты доплеровского уширения до облучения электронами показаны на рис. 7. Результаты доплеровского уширения

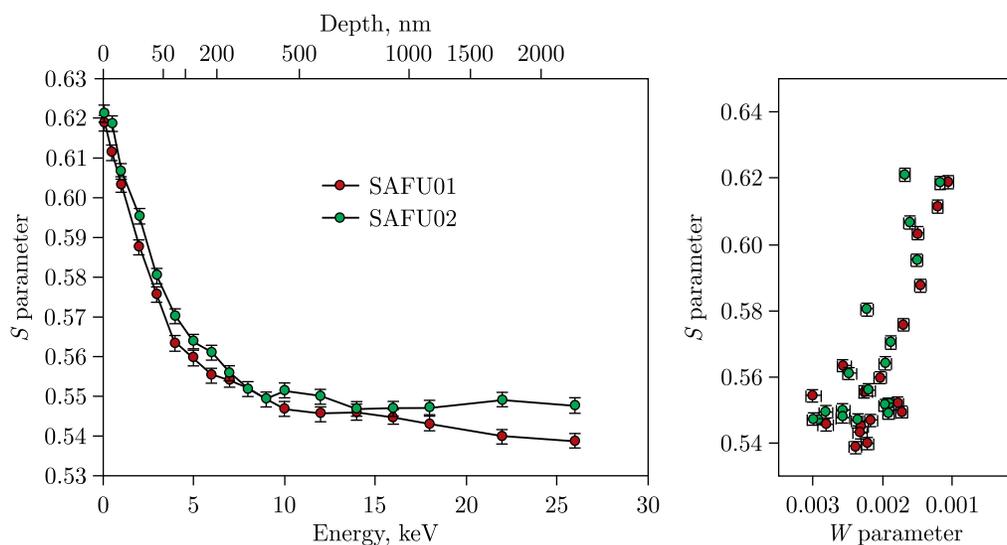


Рис. 7. Результаты доплеровской спектроскопии до электронного облучения

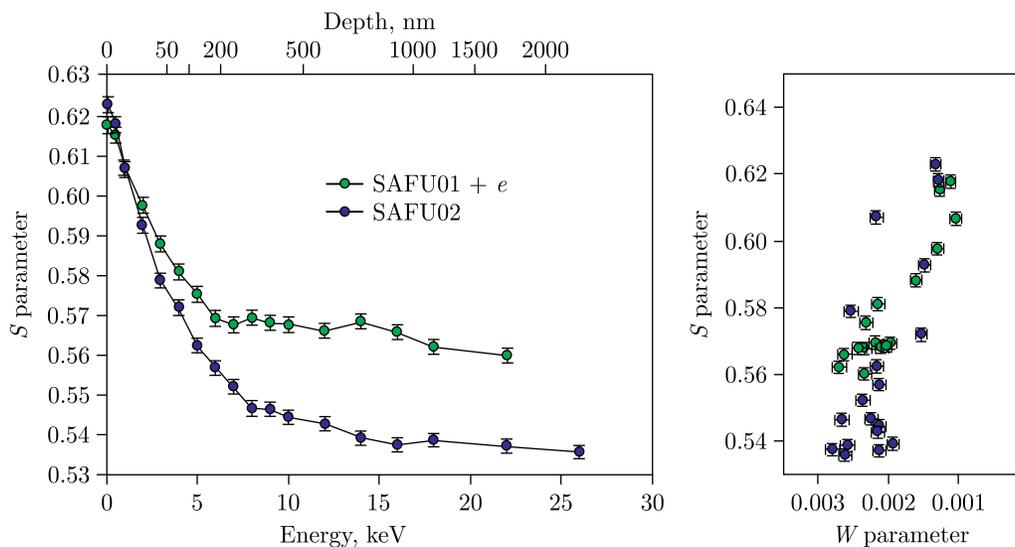


Рис. 8. Результаты доплеровской спектроскопии после электронного облучения (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов)

после повторного облучения электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов) представлены на рис. 8.

Результатом доплеровской спектроскопии явилось определение зависимости параметра  $S$  в образце от энергии позитронов. На рис. 7 видно, что референсный образец SAFU02 и образец SAFU01 до облучения не имеют существенной разницы в дефектах. Но они не являются идентичными. Уменьшение  $S$ -параметра для энергий

до 8–9 кэВ вызвано термализованными позитронами, которые диффундируют обратно к поверхности, где они аннигилируют с более высоким  $S$ -параметром, чем в основной массе. После 10 кэВ  $S$ -параметр принимает постоянное значение. Это означает, что почти все позитроны аннигилируют в основной массе, не диффундируя обратно к поверхности. Также нет существенной разницы в дефектах между референсным образцом SAFU02 и образцом SAFU01 после электронного облучения (10 МэВ,  $1 \cdot 10^{16}$  электронов). Из результатов доплеровского уширения аннигиляционной линии на рис. 8 видно, что после облучения электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов) в образце SAFU01 появились изменения относительно референсного образца. В приповерхностном слое дефектообразование начинается при энергии позитронов 3 кэВ. Это примерно соответствует 40 нм. После энергии 6 кэВ  $S$ -параметр принимает постоянное значение, где почти все позитроны аннигилируют в основной массе. Значительное образование дефектов происходит начиная с глубины около 200 нм. Из сравнения рис. 7 и 8 видно, что область, где почти все позитроны аннигилируют в объеме, не диффундируя обратно к поверхности, смещается ближе к поверхности, с 380 до 170 нм. Облучение электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов) вызывало значительное увеличение дефектов в синтетической алмазной пластине в отличие от облучения электронами с другими параметрами (10 МэВ,  $1 \cdot 10^{16}$  электронов), которое не привело к возникновению дефектов в образце.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование показало, что облучение монокристаллической алмазной пластины электронами (10 МэВ,  $1 \cdot 10^{16}$  электронов) недостаточно для образования NV-центров, такое воздействие практически не влияет на образование дефектов. Однако облучение монокристаллических алмазных пластин электронами (3 МэВ,  $1 \cdot 10^{18}$  электронов) вызывает образование вакансий в образце, что показывает как ИК-спектроскопия, так и позитронная аннигиляционная спектроскопия, причем значительное образование вакансий сконцентрировано на глубинах от 200 до 2400 нм. Позитронная аннигиляционная спектроскопия является чувствительным методом обнаружения дефектов в образцах алмазных пластин и может быть использована совместно с другими оптическими методами исследования, такими как инфракрасная спектроскопия, как метод неразрушающего контроля распределения вакансий по глубине.

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки РФ по госзаданию в рамках работ лаборатории диагностики углеродных материалов и спиново-оптических свойств широкозонных полупроводников № FSRU-2021-0008.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jelezko F., Gaebel T. et al.* Observation of Coherent Oscillation of a Single Nuclear Spin and Realization of a Two-Qubit Conditional Quantum Gate // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 130501.
2. *Jelezko F., Gaebel T. et al.* Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 076401.

3. *Schultz P.J., Lynn K.G.* Interaction of Positron Beams with Surfaces, Thin Films, and Interfaces // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. P. 701–779.
4. *Pu A., Bretagnon T., Kerr D., Dannefaer S.* Positron Annihilation Investigation of Vacancies in As-Grown and Electron-Irradiated Diamonds // *Diam. Relat. Mater.* 2000. V. 9. P. 1450–1463.
5. *Akhmanova E. V., Eseev M. K., Kobets A. G., Meshkov I. N., Rudakov A. Yu., Sidorin A. A., Yakovenko S. L.* The LEPTA Facility for Fundamental Studies of Positronium Physics and Positron Spectroscopy // *Mater. Sci. Forum.* 2013. V. 733. P. 291–296.
6. *Horodek P., Eseev M. K., Kobets A. G.* Studies of Stainless Steel Exposed to Sandblasting // *Nukleonika.* 2015. V. 60. P. 721–724.
7. *Siemek K., Eseev M. K., Horodek P., Kobets A. G., Kuziv I. V.* Defects Studies of Nickel Aluminum Bronze Subjected to Cavitation // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 546. P. 149107.
8. *Kiflawi I. et al.* Infrared Absorption by the Single Nitrogen and A Defect Centres in Diamond // *Philos. Mag. B.* 1994. V. 69. P. 1141–1147.
9. *Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S.* // *Ibid.* P. 1149.
10. *Malogolovets V. G.* Studying the Impurity Composition and Real Structure of Synthetic Diamonds by Spectroscopic Methods. Ph.D in Physics and Mathematics. Kiev: IPM Acad. of Sciences, 1979. 21 p.
11. *Lawson S. C., Fisher D., Hunt D. C., Newton M. E.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 6171.

Получено 18 ноября 2022 г.