

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ НРНТ-АЛМАЗОВ ПО ДАННЫМ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*И. Н. Мешков^a, М. К. Есеев^{b,1}, И. В. Кузив^b,
А. А. Костин^b, А. А. Сидорин^a, О. С. Орлов^a*

^a Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^b Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова,
Архангельск, Россия

Определена концентрация отрицательно заряженных вакансий, образовавшихся после электронного облучения синтетической монокристаллической алмазной пластины с азото-замещенными вакансиями. Определение концентрации производилось методом инфракрасной (ИК) спектроскопии и методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Показано, что ПАС на монохроматическом пучке позитронов можно использовать для неразрушающего контроля концентрации вакансий по глубине алмазной пластины.

The concentration of negatively charged vacancies resulting from electron irradiation of a synthetic single-crystal diamond plate with nitrogen-substituted vacancies was calculated. It was calculated using the IR spectroscopy and analyzed using the positron annihilation spectroscopy (PAS). It is shown that PAS with a monochromatic positron beam can be used for nondestructive monitoring of the vacancy concentration along the depth of a diamond plate.

PACS: 61.72.–y; 61.72.Ff; 61.72.Qq; 29.30.Ep; 41.75.Fr; 61.72.jd

ВВЕДЕНИЕ

По сочетанию свойств алмаз занимает уникальное место среди широкозонных полупроводников. Алмаз устойчив химически, нерастворим в кислотах, инертен. Все эти достоинства алмаза усложняются, однако, высокими технологическими требованиями по обработке и модификации свойств алмазных пластин. Из-за высокой инертности кристаллической структуры и сильных ковалентных связей даже комнатная температура для алмаза способна широко проявить его квантовые свойства. На этой основе

¹E-mail: m.eeseev@narfu.ru

строятся квантовые датчики из синтетических монокристаллических алмазных пластин с центрами окраски. Такими центрами окраски, например, являются комплексы с азотозамещенными вакансиями — нейтральные (NV^0) или отрицательно заряженные (NV^-) комплексы. Последние, проявляющие спиново-оптические свойства, обычно и называют NV -центрами. NV -комплекс, чувствительный, например, к внешнему магнитному полю, может быть встроен в кристаллическую структуру алмаза путем внедрения азота на этапе синтеза, последующего облучения алмазных пластин электронами и отжига. Вакансия, диффундируя в процессе отжига, встречается атом азота и образует NV -центр в решетке алмаза. В результате алмазная пластина с такими комплексами может быть квантовым датчиком, так как энергетические уровни NV -центров с учетом их спина расщепляются в магнитном поле так, что оптические переходы могут давать информацию о направлении и величине магнитного поля. На этом принципе работают приборы с оптически детектируемым магнитным резонансом (ОДМР) [1]. Контролируя процесс модификации алмазных пластин молекулами NV , можно разработать технологическую цепочку по изготовлению датчиков. В настоящее время обсуждается и другое использование синтетических алмазов, например, в качестве черенковских излучателей для диагностики пучков заряженных частиц [2]. Важны новые методы детектирования NV -центров, особенно вакансий в комплексах. ПАС, наряду с оптическими методами, является одним из перспективных видов исследования NV -центров, поскольку она чувствительна к дефектам вакансионного типа на уровне кристаллической решетки. Широкое использование этого метода для исследования дефектов в полупроводниках началось с 1980-х гг. [3], а первая работа по исследованию дефектов вакансионного типа в алмазах была опубликована в 2004 г. [4]. Работы в этом направлении также продолжаются [5]. ПАС может быть реализована тремя методами: методом измерения времени жизни позитронов, методом измерения доплеровского уширения аннигиляционной линии и методом измерения углового распределения аннигиляционных фотонов [6, 7]. Нами исследовались дефекты в синтетических алмазных пластинах, возникающие при электронном облучении. Основной целью исследования было определение типа и концентрации дефектов. ИК-спектроскопия использовалась для определения концентрации азота и дефектов до и после облучения, а ПАС — для определения наличия дефектов до и после облучения, а также для изучения профиля дефектов по глубине.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для эксперимента были выбраны два образца синтетических монокристаллических алмазных пластин (Sample 1 и Sample 2). Синтез алмазных пластин происходил при высоких давлениях и температуре (НРНТ). Образцы после лазерной резки имели кристаллографическое направление $\langle 100 \rangle$. Перед началом экспериментов оба образца были исследованы методами ИК-спектроскопии и ПАС. Образец Sample 2 был отобран в качестве эталонного образца для сравнения. Образец Sample 1 был облучен электронами с энергией 10 МэВ, через образец прошло $1,6 \cdot 10^{15}$ электронов, затем образец Sample 1 был отожжен при температуре 800°C в течение 2 ч и далее снова облучен электронами с энергией 3 МэВ так, что через него прошло $1,6 \cdot 10^{17}$ электронов, и отожжен. Образец Sample 1 до и после каждой серии облучения контролиро-

вался на содержание дефектов. Первым методом определения содержания азота была инфракрасная спектроскопия на ИК-спектрометре ФТ-801. Дефекты вакансионного типа в образцах выявлялись с помощью метода доплеровского уширения аннигиляционной линии на установке LEPTA [8, 9]. Энергия позитронов была ограничена 0,03 МэВ, источник позитронов — радиоактивный изотоп ^{22}Na , испускающий порядка 10^8 позитронов/с широкого энергетического спектра в пределах до 540 кэВ. Процесс замедления и монохроматизации энергии позитронов в слое твердого неона идет с эффективностью порядка 0,7%, диаметр пучка составлял около 1 см. Регистрация аннигиляций шла по двухфотонному распаду электрон-позитронной пары с энергией каждого фотона порядка 511 кэВ. Образцы устанавливались на выходе пучка позитронов из источника с монохроматором и ускоряющим зазором. Для набора статистики фиксировались аннигиляционные γ -кванты в каждом измерении с числом событий не менее 250 000.

МЕТОД ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Доплеровское уширение аннигиляционной линии измерялось с помощью стандартного γ -спектрометра, оснащенного HPGe-детектором. На рис. 1 показано влияние захвата позитронов дефектами на спектр доплеровского уширения. Спектр облученных образцов уже и резче выражен, чем у бездефектных образцов из-за влияния таких дефектов, как свободные полости, вакансии. В этих полостях позитрон, упруго отражаясь от стенок полости, не аннигилирует достаточно долгое время, пока не встретится с атомным электроном окружения. Во взаимодействиях позитрона с электронами имеются возможности упругого и неупругого канала реакции. В идеальной структуре позитрон рассеивается на атомах среды как упруго, так и неупруго.

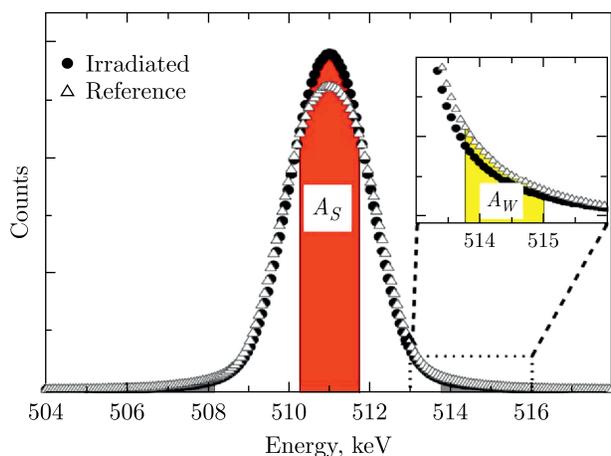


Рис. 1. Линии аннигиляции с отмеченными областями, определяющими параметр S в алмазных пластинах. Линия, состоящая из кружков, соответствует дефектному (облученному) образцу, линия, состоящая из треугольников, — бездефектному образцу

В неупругом канале реакции позитроны меняют первоначальную энергию и «размывают» энергетический спектр аннигиляции по доплеровскому механизму.

Спектры доплеровского уширения часто оцениваются по двум параметрам: S и W . Параметр S представляет собой центральную низкоимпульсную часть спектра, A_S , разделенную на площадь под всем спектром A . W рассчитывается как площадь высокоимпульсной крыльевой части спектра, A_W , разделенная на A . На параметр W в основном влияют аннигиляции остовных электронов, которые предоставляют химическую информацию. Увеличение доли позитронов, захваченных дефектами открытого объема, вакансиями, можно наблюдать по увеличению наблюдаемых значений S . Метод ПАС, используемый на установке в ОИЯИ, зарекомендовал себя как эффективный материаловедческий инструмент для различных материалов [10, 11].

Также образцы исследовались с помощью измерений времени жизни позитронов. Этот метод осуществлялся с использованием цифрового спектрометра АРУ-8702RU и сцинтилляторов ВаF₂ с временным разрешением около 200 пс. В качестве источника позитронов использовался изотоп ²²Na, заключенный в две титановые фольги толщиной 5 мкм. Анализ спектров проводился с помощью программы LT 10.2. Каждый спектр включает не менее $2 \cdot 10^6$ отсчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе проводились исследования содержания примесных атомов, в первую очередь, азота методами инфракрасной микроскопии. ИК-спектр образца Sample 1 после облучения электронами с энергией 3 МэВ и образца Sample 2 представлен на рис. 2. Основные дефекты были выявлены в диапазоне от 1000 до 1500 см⁻¹.

Характерные дефекты в виде примесных атомов были обнаружены в ИК-спектре образцов. Это C -дефект, 1130 см⁻¹ (один атом азота, изоморфно замещающий атом углерода) и A -дефект, 1282 см⁻¹ (два замещающих атома азота в соседних узлах решетки алмаза); в облученной пластинке Sample 1 (3 МэВ) имеется пик при 1332 см⁻¹, который указывает на наличие азота с неспаренным электроном C^+ . Для расчета концентраций были выбраны пять областей на алмазных пластинках (рис. 3).

Для каждой области 1–5 диаметром 100 мкм были получены характеристики с помощью ИК-спектрометра ФТ-801 с микроскопом МИКРАН-3. В каждой области рассчитана средняя концентрация дефектов по содержанию азота (таблица) и рассчитана средняя концентрация отрицательно заряженных вакансий V^- по всей области пластины. Концентрации дефектов C , A , C^+ рассчитывались по формулам [12–14].

В областях 1–4 концентрация дефектов в обоих образцах распределена практически равномерно. В центральной области 5 наблюдается резкий спад, что обусловлено специфичным ростом НРНТ-алмазов из затравочного кристалла в центре, относительно которого и вырезаны пластины. Вблизи затравочного кристалла концентрация азота любых форм минимальна и возрастает к периферии. В образце Sample 1 появляется выраженный пик 1332 см⁻¹. Это характерный пик для облученных высокой дозой алмазных пластинок. Среднее значение концентрации отрицательно заряженных вакансий равно концентрации дефектов одиночного азота с неспаренным электроном $N_+ = N_{V^-}$ [15]. Тогда средняя концентрация отрицательно заряженных вакансий по

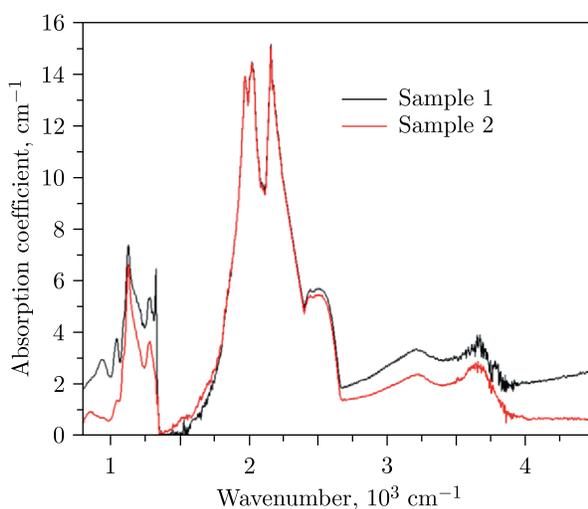


Рис. 2. ИК-спектр образца Sample 1 после облучения электронами с энергией 3 МэВ и образца Sample 2

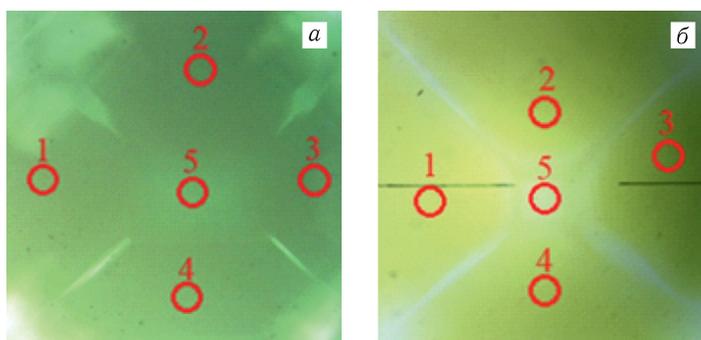


Рис. 3. Образец Sample 1 (а) после облучения электронами с энергией 3 МэВ и образец Sample 2 (б) с указанием областей измерений (1–5)

Область	Образец Sample 1 после облучения 3 МэВ			Образец Sample 2	
	N_C , ppm	N_A , ppm	N_+ , ppm	N_C , ppm	N_A , ppm
1	178 ± 14	46 ± 3	16 ± 3	172 ± 14	60 ± 4
2	207 ± 16	45 ± 3	17 ± 3	184 ± 15	52 ± 3
3	205 ± 16	48 ± 3	19 ± 4	177 ± 14	50 ± 3
4	184 ± 15	54 ± 3	21 ± 4	184 ± 15	57 ± 3
5	76 ± 5	11 ± 1	3 ± 1	53 ± 4	17 ± 1

всей исследуемой области (13 ± 3) ppm. В отрицательно заряженном NV-центре «избыточный» электрон смещен именно в область вакансии и получен от атома азота. Таким образом, с помощью ИК-спектроскопии косвенно мы можем судить об искомой концентрации NV-центров.

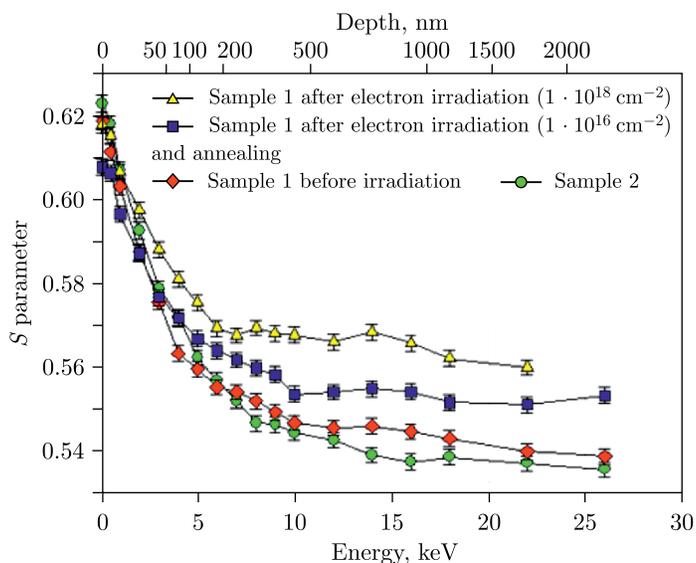


Рис. 4. Зависимость параметра S от энергии позитронов для необлученных образцов Sample 1 (ромбы), Sample 2 (кружки), Sample 1 после облучения электронами с энергией 10 МэВ ($1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отжига (квадраты) и Sample 1 после облучения электронами с энергией 3 МэВ ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) (треугольники)

Перейдем теперь к результатам по исследованию дефектов методом ПАС. Результаты доплеровского уширения аннигиляционной линии представлены на рис. 4. Глубина проникновения (z) рассчитывалась по следующей формуле:

$$z = \frac{A}{\rho} E^n, \tag{1}$$

где $A = 2,33 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{кэВ}^{-n}$, $n = 1,811$, а плотность ρ для алмаза равна $3,57 \text{ г/см}^3$ [16]. Таким образом, была исследована глубина 2,4 нм под поверхностью.

Из рис. 4 видно, что с ростом энергии позитронов в сканирующем пучке параметр S уменьшается. Это типичный профиль для такого материала [17]. Образцы Sample 1 и Sample 2 до облучения не идентичны, однако существенной разницы в дефектах между ними нет. Уменьшение значения параметра S до 0,55 (что происходит при энергии 9 кэВ и глубине проникновения 30 нм) обусловлено диффузией термализованных позитронов в поверхностную область, где большая концентрация поверхностных и приповерхностных дефектов. После облучения энергией 10 МэВ и температурного отжига образец Sample 1 показал более высокое значение параметра S в области более высоких энергий позитронов, что указывает на распространение дефектов в глубину образца. После повторного облучения (3 МэВ) параметр S также показал более высокие значения по мере увеличения энергии позитронов, что также указывает на наличие дефектов в образце Sample 1, что связано, прежде всего, с увеличенной дозой облучения электронами.

На рис. 5 показана зависимость параметра S от параметра W . Точки экспериментальных данных обозначены тремя прямыми линиями. Острый угол наклона образца

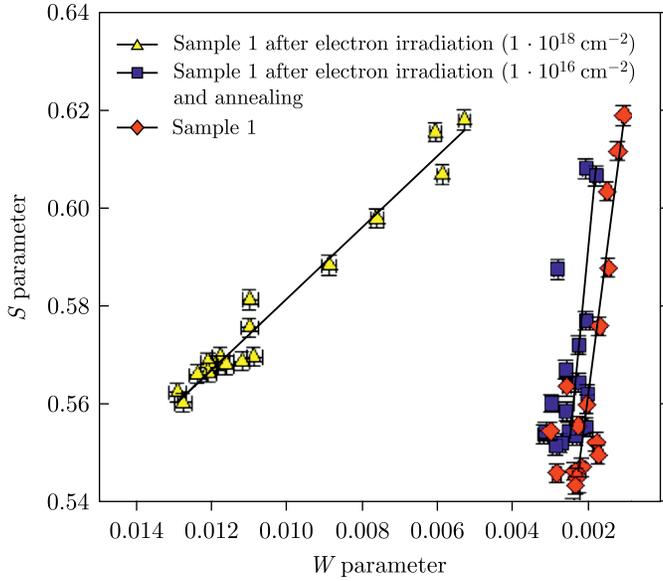


Рис. 5. Зависимость S от W для необлученных образцов Sample 1 (ромбы), Sample 1 после облучения электронами с энергией 10 МэВ ($1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) (квадраты) и Sample 1 после облучения электронами с энергией 3 МэВ ($1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) (треугольники)

Sample 1 после облучения электронами с энергией 3 МэВ указывает на наличие различных типов дефектов на исследуемой глубине.

С помощью расчетов VEPFIT [18] была определена длина диффузии позитронов, что позволило определить концентрацию дефектов формулой

$$C = \frac{1}{\tau_{\text{bulk}}\mu} \left[\left(\frac{L_{\text{bulk}}}{L_+} \right)^2 - 1 \right], \quad (2)$$

где μ — коэффициент захвата (в настоящих расчетах использовано значение для одиночной вакансии) 10^{15} с^{-1} ; $\tau_{\text{bulk}} = 98 \text{ пс}$ (время жизни позитрона ($\tau = (98 \pm 2) \text{ пс}$) определено автором А. Пу [7]) и $L_{\text{bulk}} = 83,3 \text{ нм}$ — среднее время жизни позитрона и длина диффузии в бездефектном образце соответственно. Длина диффузии позитронов в облученных образцах обозначена буквой L_+ . Значения параметра S для внутренней части образца (S_{interior}) и его поверхности (S_{surface}) рассчитывались с использованием однослойной модели. Была определена длина диффузии позитронов для образцов. Изменения этих параметров показаны на рис. 6.

После электронного облучения и отжига S_{surface} уменьшается, что можно рассматривать как процесс удаления оксидного, графитизированного слоя с поверхности. Внутренняя часть образца увеличивается с увеличением дозы радиации, что указывает на наличие открытых объемных дефектов под поверхностью. Кроме того, диффузионная длина уменьшается после каждого облучения, что означает увеличение количества дефектов под поверхностью. Согласно уравнению (2) концентрации дефектов в образцах после облучения электронами дозами 10^{16} и 10^{18} см^{-2} состав-

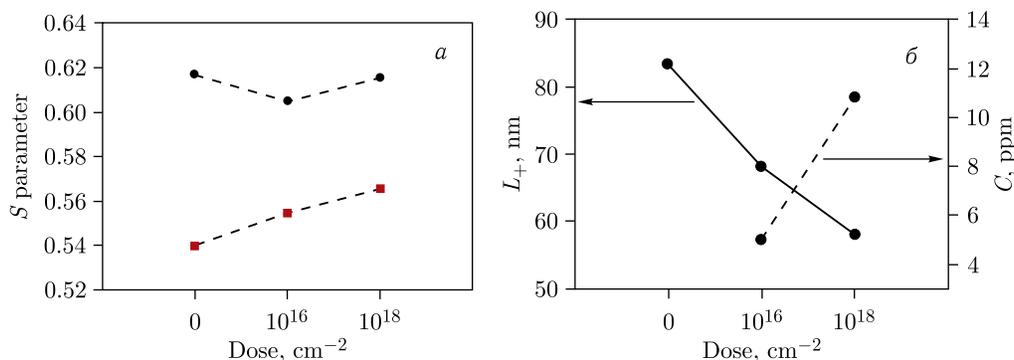


Рис. 6. Скорректированные значения параметров S_{surface} , S_{interior} (а) и длины диффузии позитронов L_+ (б), полученные с помощью VERFIT для алмазных пластин, подвергнутых электронному облучению. На рис. б также построен график концентрации дефектов C

ляют 5,02 и 10,80 ppm соответственно. Эти значения показаны на рис. 6, б. Последнее значение согласуется с данными по ИК-спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам ИК-спектроскопии идентифицированы основные азотсодержащие дефекты и рассчитана средняя концентрация отрицательно заряженных вакансий облученной алмазной пластины Sample 1. Методом ПАС рассчитана концентрация вакансий в зависимости от глубины проникновения позитронов в структуру алмазной пластины. Расчет содержания этих вакансий методами ПАС и ИК-спектроскопии сходится в пределах вариации. Выявлено, что совокупность двух методов может давать коррелированные значения дефектов, которые можно трактовать как NV-центры в монокристаллических алмазных пластинах. При этом метод ПАС позволяет еще делать выводы о распределении вакансий, связанных с NV-центрами, по глубине. Определено, что решающим для создания NV-центров путем облучения пластин электронами является увеличение дозы облучения, а не энергии.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-20014, <https://rscf.ru/project/23-12-20014/>), а также Минобрнауки РФ по госзаданию в рамках работ лаборатории диагностики углеродных материалов и спиново-оптических свойств широкозонных полупроводников № FSRU-2021-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babunts R. A., Gurin A. S., Uspenskaya Y. A. et al. Magnetic Resonance Express Analysis and Control of NV⁻ Diamond Wafers for Quantum Technologies // Appl. Magn. Reson. 2023; <https://doi.org/10.1007/s00723-023-01632-w>.
2. Alekseev B. A., Vukolov A. V., Konusov F. V. et al. Cherenkov Radiators Based on Diamond and Corundum Crystals // Phys. Part. Nucl. Lett. 2023. V. 20, No. 1. P. 38–41.

3. *Jelesko 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.
4. *Jelesko F., Gaebel T. et al.* Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin // *Ibid.* V. 92. P. 076401.
5. *Eseev M., Kuziv I., Kostin A., Meshkov I., Sidorin A., Orlov O.* Investigation of Nitrogen and Vacancy Defects in Synthetic Diamond Plates by Positron Annihilation Spectroscopy // *Materials.* 2023. V. 16. P. 203.
6. *Schultz P.J.* Lynn Interaction of Positron Beams with Surfaces, Thin Films, and Interfaces // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. P. 701.
7. *Pu A., Bretagnon T., Kerr D., Dannefaer S.* Positron Annihilation Investigation of Vacancies in Asgrown and Electron-Irradiated Diamonds // *Diamond Relat. Mater.* 2000. V. 9. P. 1450–1463.
8. *Akhmanova E.V., Eseev M.K., Kobets A.G., Meshkov I.N., Rudakov A.Yu., Sidorin A.A., Yakovanko S.L.* The LEPTA Facility for Instrumental Studies of Positronium Physics and Positron Spectroscopy // *Mater. Sci. Forum.* 2013. V. 733. P. 291.
9. *Horodek P., Kobets A.G., Meshkov I.N., Sidorin A.A., Orlov O.S.* Slow Positron Beam at the JINR, Dubna // *Nukleonika.* 2015. V. 60, No. 4. P. 725.
10. *Horodek P., Eseev M.K., Kobets A.G.* Studies of Stainless Steel Exposed to Sandblasting // *Ibid.* P. 721.
11. *Siemek K., Eseev M.K., Horodek P., Kobets A.G., Kuziv I.V.* Defects Studied of Nickel Aluminium Bronze Subjected to Cavitation // *App. Surf. Sci.* 2021. V. 546. P. 149107.
12. *Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M., Van Wyk J.A., Woods G.S.* Infrared Absorption by the Single Nitrogen and A Defect Centres in Diamond // *Philos. Mag. B.* 1994. V. 69. P. 1141–1147.
13. *Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S.* The Relationship between Infrared Absorption and the A Defect Concentration in Diamond // *Ibid.* P. 1149.
14. *Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E.* On the Existence of Positively Charged Single-Substitutional Nitrogen in Diamond // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998. V. 10. P. 6171.
15. *Smith H.E., Davies G., Newton M.E., Kanda H.* // *Diamond Relat. Mater.* 2004. V. 13. P. 705.
16. *Dryzek J., Horodek P.* GEANT4 Simulation of Slow Positron Beam Implantation Profiles // *Nucl. Instr. Meth. B.* 2008. V. 266. P. 4000.
17. *Fischer C.G. et al.* A Slow Positron Beam Study of Natural and Synthetic Diamonds // *App. Surf. Sci.* 1999. V. 149. P. 221.
18. *Van Veen A., Schut H., Clement M., Kruseman A., Ijpma M.R., de Nijs J.M.M.* VEPFIT Applied to Depth Profiling Problems // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 85. P. 216.

Получено 15 декабря 2023 г.