

УДК 543.429.22:548.4:546.26-162

## ЭПР НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ

В.А. Надолинный<sup>1</sup>, А.Ю. Комаровских<sup>1</sup>, Ю.Н. Пальянов<sup>2</sup>, И.Н. Куприянов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 21 февраля 2013 г.

Исследовано влияние облучения электронами и рентгеном на фосфорные центры в синтетических алмазах, выращенных в Р—С среде по технологии БАРС. После облучения рентгеном в отожженных при температуре 2300 °С и давлении 7,5 ГПа алмазах наряду с фосфорными центрами NP4 и NP5 обнаружен новый парамагнитный фосфорсодержащий центр NP6. Моделирование спектра этого центра позволило рассчитать параметры:  $A_1 = 29,42$  Гс,  $A_2 = 23,28$  Гс,  $A_3 = 75,85$  Гс,  $g_1 = 2,00085$ ,  $g_2 = 2,00083$ ,  $g_3 = 2,00083$ . Предполагается, что центры NP4—NP6 генетически связаны с тремя азотно-фосфорными центрами NP1—NP3 и образуются при трансформации тетраэдрического окружения вокруг атома фосфора на октаэдрическое при температуре отжига 2300 °С. Синтетические алмазы, отожженные при 2300 °С, последовательно подвергали облучению электронами с энергией 3,5 МэВ ( $5 \times 10^{17}$  эл/см<sup>2</sup>) и отжигу при температуре 500 и 700 °С. Методом ЭПР установлено, что в результате отжига облученных электронами кристаллов при 700 °С образуется новый парамагнитный центр со спином  $S = 1$  и СТС от одного атома фосфора с параметрами:  $g = 2,0012$ ,  $D = 19,7$  Гс и  $A(P) = 3,6$  Гс. Центр, предположительно, имеет структуру 8-вакансионной цепочки, в центре которой расположен атом фосфора.

**Ключевые слова:** фосфор, азот, вакансия, синтетический алмаз, технология БАРС, электронный парамагнитный резонанс.

## ВВЕДЕНИЕ

Стремление получить алмазы с проводимостью типа *n* стимулировало появление целого ряда публикаций, посвященных ЭПР исследованию синтетических алмазов, активированных примесью фосфора [1—4]. В работах [5, 6] показано, что ростовые азотные (P1) и фосфорные (MA1) дефекты в процессе высокотемпературного отжига образуют азотно-фосфорные центры NP1—NP3, которые при 2300 °С трансформируются в дефекты NP4 и NP5 со структурой двойной полувакансии, содержащие один атом фосфора. Поскольку в спектрах ЭПР центров NP4 и NP5 не наблюдается СТС от атомов азота, представляет интерес посмотреть влияние различного сорта излучения на перезарядку центров в этих кристаллах.

Известно, что при определенных температурах образующиеся при облучении алмаза вакансия и межузельный углерод обладают подвижностью и, двигаясь в структуре кристалла, взаимодействуют с собственными и примесными дефектами [7]. При повышении температуры вакансии за счет диффузии образуют вакансионные цепочки различной длины [8]. В последние годы идет лавинообразный рост публикаций по азот-вакансионному центру (центр NV<sup>-</sup>) [9—11], который предполагается использовать в качестве кубитов. Этот центр образуется за

счет захвата вакансии замещающим атомом азота при температуре активации диффузии вакансии в алмазе (выше 600 °С). Известно, что межузельный углерод, двигаясь по решетке кристалла, взаимодействует с примесным азотом, замещает его и переводит в межузельное положение [12]. Межузельный азот проявляется в ИК спектрах полосой 1450 см<sup>-1</sup>. Из радиационных дефектов в спектрах ЭПР первыми были зарегистрированы центры R1 и R2 [13]. Позднее на основании данных по СТС от <sup>13</sup>C была установлена их структура и показано, что они представляют собой двойную расщепленную по <100> [14] и одиночную межузельные конфигурации [15].

Что касается облучения рентгеновским излучением, то его энергии недостаточно для того, чтобы создать в алмазе вакансию. Но этой энергии достаточно для того, чтобы ионизовать существующие в структуре дефекты с последующим захватом возбужденного электрона на ловушку. При этом очень часто удается осуществить перезарядку центров. Облучение электронами позволяет создавать в алмазе вакансии, которые при наличии доноров электронов образуют отрицательно заряженное состояние. Донорами электронов в исследуемых кристаллах даже при наличии примесного азота должны выступать примесные атомы фосфора.

Поэтому в данной работе представляло интерес проанализировать особенности дефектообразования в облученных кристаллах алмаза, активированных фосфором.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали навески микрокристаллов алмаза, выращенных в Р—С системе по технологии БАРС и отожженных при температуре 2300 °С при 7,5 ГПа. Спектры ЭПР снимали при комнатной температуре на модифицированном ЭПР спектрометре E-109 фирмы Varian в X- и Q-диапазонах частот. Облучение образцов на разных стадиях исследования проводили рентгеном и электронами с энергией 3,5 МэВ и дозой 5×10<sup>17</sup> эл/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Отжиг облученных микрокристаллов проводили при температурах 500 и 700 °С в инертной атмосфере.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Непосредственно после синтеза в кристаллах алмаза наблюдали спектры ЭПР донорного азота (P1) [16] и фосфорного центра MA1 [3]. Последовательный отжиг при температурах 1800 и 2000 °С и давлении 7,5 ГПа приводит к тому, что примесный азот диффундирует к фосфорному дефекту, образуя фосфорно-азотные пары, разделенные двумя и одним углеродными атомами, и тесные фосфорно-азотные пары. Во всех вышеперечисленных центрах фосфор и азот занимают замещающее положение. Вместе с тем атом фосфора имеет большой атомарный радиус и в замещающем положении создает вокруг дефекта сильное напряжение. Обычно для случая вхождения в замещающее положение примесных атомов с большим атомарным радиусом напряжение вокруг дефекта снималось при отжиге за счет смещения одного из ближайших атомов в межузельное положение. Промежуточные отжики показали, что тетраэдрическое окружение вокруг атома фосфора сохраняется вплоть до 2000 °С. На последнем этапе отжига кристаллы алмаза отжигались при 2300 °С и давлении 7,5 ГПа в течение 2 ч. После отжига при 2300 °С в исследуемых алмазах уже не наблюдались спектры ЭПР донорного азота (центр P1), фосфорного центра MA1 и азотно-фосфорных центров NP1—NP3 [5, 6], а регистрируются два парамагнитных центра — NP4 и NP5 [5, 6] с  $S = 1/2$  и СТС от одного фосфора (рис. 1). Причем спектр ЭПР от центра NP5 появляется после облучения кристаллов рентгеном. Одновременно с центром NP5 при облучении рентгеном наблюдается появление более слабого спектра ЭПР центра NP6 с  $S = 1/2$  и СТС от одного атома фосфора. ЭПР спектры центров NP4—NP6 приведены на рис. 1. Параметры этих центров приведены в таблице.

Появление этих трех новых центров генетически связано с исходными азотно-фосфорными центрами NP1, NP2 и NP3. Можно предположить, что при переходе из тетраэдрической координации в октаэдрическую для тесной азотно-фосфорной пары (NP3 центр) в межузельное положение переходит атом азота. Для случая центров NP1 и NP2 примесный азот находится в третьей и второй координационной сфере. Это косвенно подтверждается тем, что

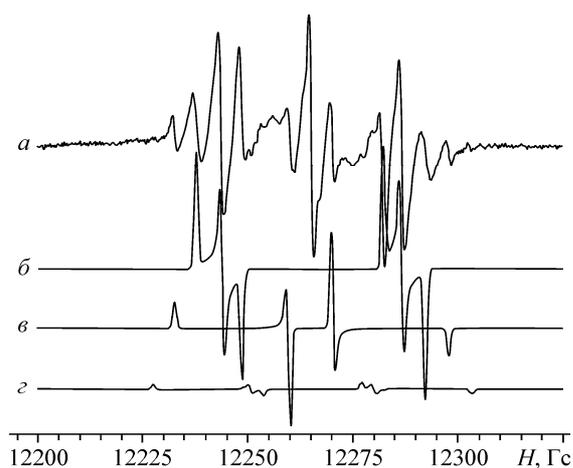


Рис. 1. Спектры ЭПР фосфорсодержащих центров NP4—NP6 после облучения рентгеном: экспериментальный (а), моделированный спектр центра NP4 (б), моделированный спектр центра NP5 (в), моделированный спектр центра NP6 (з)

для центра NP4 пять электронов фосфора в окружении шести атомов углерода в октаэдрической конфигурации образуют пять связей с пятью атомами углерода, а неспаренный электрон на шестом атоме углерода определяет парамагнетизм центра. В случае центров NP5 и NP6 из-за наличия атома азота во второй и третьей координационной сферах происходит перенос электрона с атома азота на оборванную связь углерода, делая эти центры диамагнитными. Но при рентгеновском возбуждении происходит захват электрона на ловушки, переводя эти два центра в парамагнитное состояние. Структуры центров NP4, NP5 и NP6 приведены на рис. 2.

Особый интерес представляет взаимодействие радиационных дефектов с фосфорными в первую очередь в силу того, что фосфорные центры являются донорами электрона, а вакансии — акцепторами.

Параметры спектров ЭПР азотно-фосфорных центров в микрокристаллах алмаза

Центр	g	Константы СТС, параметр тонкой структуры, Гс
NIRIM8 (NP1)		
$g_1, g_2, g_3$	2,00243, 2,0028, 2,0026	
$A(P)_1, A(P)_2, A(P)_3$		20,8, 20,2, 21,8
$A(N)_1, A(N)_2, A(N)_3$		40,8, 31,0, 30,0
NP2		
g	2,0025	
$A(P)_  , A(P)_\perp$		23,4, 20,9
$A(N)_  , A(N)_\perp$		64,2, 30,9
NP3		
g	2,0025	
$A(P)_  , A(P)_\perp$		174,8, 182,3
$A(N)_  , A(N)_\perp$		1,0, 3,3
NP4		
$g_1, g_2, g_3$	2,0009, 2,0012, 2,00047	
$A(P)_1, A(P)_2, A(P)_3$		54,56, 38,38, 38,0
NP5		
$g_1, g_2, g_3$	2,00087, 2,0009, 2,0009	
$A(P)_  , A(P)_\perp$		65,22, 10,24
NP6		
$g_1, g_2, g_3$	2,00085, 2,00083, 2,00083	
$A(P)_1, A(P)_2, A(P)_3$		75,85, 29,42, 23,28
NP7		
g	2,0012	
S, D, A(P)		1, 19,7, 3,6

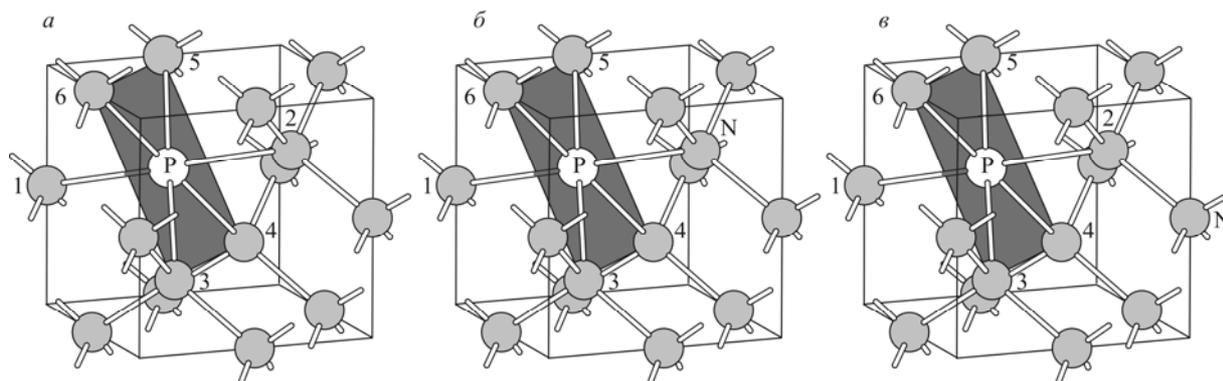


Рис. 2. Предполагаемые структуры фосфорсодержащих центров: NP4 (а), NP5 (б) и NP6 (в)

Облучение микрокристаллов алмаза приводит к появлению в спектрах ЭПР широкой линии с  $g \sim 2,0020$ , являющейся сверткой нескольких линий (см. рис. 3, б). При отжиге  $500\text{ }^\circ\text{C}$  спектр ЭПР от радиационных центров разрешается и представляет две узкие линии с  $g$ -факторами  $g_1 = 2,0021$  и  $g_2 = 2,0016$  (см. рис. 3, в, спектры 1 и 2 соответственно).

Такое поведение для радиационных дефектов связывается с тем, что структура образующихся вакансионных дефектов слегка искажена атомами межузельного углерода, расположенными вблизи дефектов. Отжиг при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  не активирует диффузию вакансий. Но при этой температуре часть атомов межузельного углерода взаимодействует с вакансиями, а остальные, двигаясь по решетке, образуют различные межузельные структуры. Отжиг микрокристаллов при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению в спектрах ЭПР этих двух линий и появляется новый спектр в виде двух дублетов, симметрично расположенных относительно центральной линии в исходном спектре (рис. 4).

Форма линий для этого спектра характерна для перпендикулярной компоненты анизотропного спектра порошкообразного образца. Происхождение такого спектра можно объяснить либо анизотропной СТС от двух атомов фосфора, либо центром с  $S = 1$  и СТС от

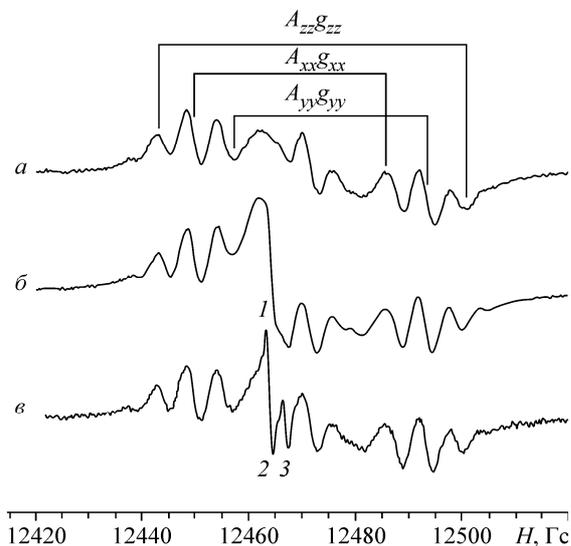


Рис. 3. Спектры ЭПР синтетического алмаза, выращенного в P—C среде и отожженного при  $2300\text{ }^\circ\text{C}$ : до облучения (а), после облучения электронами с энергией  $3,5\text{ МэВ}$  и дозой  $5 \times 10^{17}\text{ е/см}^2$  (б), после отжига  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $2\text{ ч}$  (в)

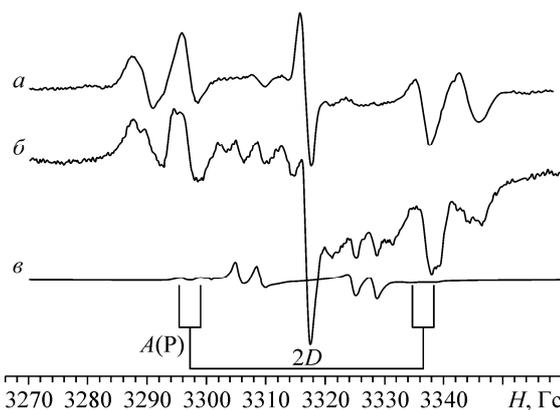


Рис. 4. Спектры ЭПР синтетического алмаза, записанные на частоте  $9,5\text{ ГГц}$ : до облучения электронами (а), после облучения электронами и отжига при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $2\text{ ч}$  (б), моделированный спектр центра NP7 с электронным спином  $S = 1$  (в)

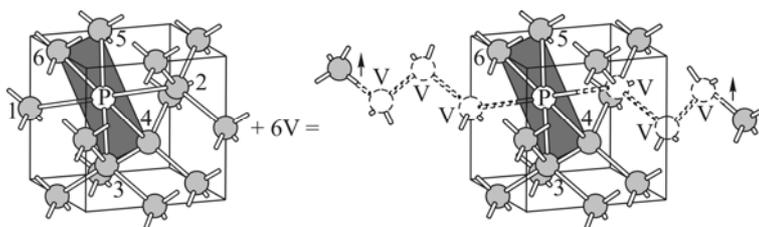


Рис. 5. Механизм образования и структура фосфорсодержащего центра NP7

одного атома фосфора. Первое предположение маловероятно в силу того, что при температуре отжига 700 °С при вакансионном либо межузельном механизме диффузии примесные атомы фосфора не в состоянии преодолеть энергетические барьеры для образования пары атомов фосфора. Более вероятно взаимодействие вакансионных дефектов с фосфорными центрами. Тем более, что при температуре отжига 700 °С образуются и подвижны двух- и трехвакансионные цепочки. Моделирование спектра ЭПР для случая центра с  $S = 1$  показало, что он хорошо описывается спин-гамильтонианом:

$$H = g\beta HS + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + ASI,$$

где  $S = 1$ ;  $g = 2,0012$ ;  $D = 19,7$  Гс и  $A(P) = 3,6$  Гс.

Рассматривая параметр тонкой структуры  $D$  в рамках диполь-дипольного взаимодействия двух парамагнитных фрагментов, получаем расстояние между ними:  $R = 11,25$  Å. Это расстояние соответствует длине восьмивакансионной цепочки. Чисто вакансионную цепочку такой длины из одиночных вакансий получить при такой температуре отжига невозможно. Более вероятно, что фосфорсодержащий дефект со структурой двойной полувакансии либо захватывает 2 трехвакансионных дефекта, либо такая цепочка образуется последовательным присоединением вакансий. В результате образуется дефект со структурой, представленной на рис. 5.

Парамагнетизм такого центра определяется неспаренными электронами на углеродных атомах на концах такой цепочки, а параметр тонкой структуры — диполь-дипольным взаимодействием между ними. Эти данные подтверждают, что образующиеся фосфорсодержащие центры на этапе отжига кристаллов при 2500 К имеют структуру двойной полувакансии, в центре которой находится атом фосфора. Следует отметить, что все фосфорсодержащие центры в исследуемых кристаллах имеют  $g$ -факторы меньше, чем центры в азотсодержащих кристаллах. Другой особенностью исследуемого центра, как и всех азотно-фосфорных центров, является его электронное состояние. Так, для азотно-фосфорных центров NP1—NP3 при наличии в структуре дефектов атомов азота и фосфора, замещающих углерод, должно быть два неспаренных электрона, что должно повлечь образование состояний либо с  $S = 1$ , либо с  $S = 0$ . Экспериментально для этих центров наблюдаются электронные состояния с  $S = 1/2$ . Аналогично мы видим ситуацию и для центра NP7, в структуре которого реализуются три фрагмента с электронным спином  $S = 1/2$ : две оборванные связи на атомах углерода на концах вакансионной цепочки и неспаренный электрон на атоме фосфора. Для центров NP1—NP3 можно предположить, что акцептором электрона может быть примесный атом азота с образованием отрицательно заряженного состояния, поскольку одновременно с регистрацией спектров ЭПР этих центров фиксируется спектр донорного азота. В работе [17] методом функционала плотности теоретически показана энергетическая выгода образования отрицательно заряженного состояния примесного азота. Экспериментально существование трех состояний замещающего азота ( $N^-$ ,  $N^0$ ,  $N^+$ ) было показано в экспериментах по одноосному сжатию [18, 19]. Для микрокристаллов алмаза, отожженных при температуре 2300 °С, как правило, примесный азот уже находится в агрегатных состояниях в виде центров  $A$  и  $B$ . И в этом случае исключается возможность образования отрицательно заряженного состояния примесного азота. С другой стороны, в этих микрокристаллах существуют ловушки электронов, позволяющие обратимо переводить центр NP5 из диамагнитного в парамагнитное состояние с  $S = 1/2$  при

отжиге и фотовозбуждении. При этом сами ловушки электронов не проявляются в спектрах ЭПР. Возможно, это связано с дефектами поверхности микрокристаллов.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования облученных рентгеном микрокристаллов алмаза позволили обнаружить новый фосфорсодержащий центр NP6. Особенность его проявления позволяет предположить, что он, как и центр NP5, содержит в ближайшем окружении атом азота. Показано, что фосфорсодержащие центры NP4, NP5 и NP6 являются эффективными центрами захвата вакансий. После отжига облученных электронами кристаллов алмаза при 700 °С образуется новый парамагнитный центр NP7 с  $S = 1$  и СТС от одного атома фосфора. Проведенный анализ параметра тонкой структуры  $D$  в рамках диполь-дипольного взаимодействия показал, что новый центр имеет структуру восьмивакансионной цепочки, в центре которой расположен атом фосфора. Такой центр может образоваться как при последовательном присоединении одиночных вакансий, так и двух трехвакансионных цепочек симметрично расположенных относительно исходного фосфорного центра. Предполагается, что наблюдаемые электронные состояния фосфорсодержащих центров могут быть обусловлены переносом электронов на акцепторные состояния примесного атома азота, либо на поверхностные дефекты исследуемых микрокристаллов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zvanut M.E., Carlos W.E., Freitas J.A., Jamison K.D., Hellmer R.P. // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – **64**. – P. 2287.
2. Casanova N., Gheeraert A., Deneuille A., Uzan-Saguy C., Kalish R. // *Phys. Status Solidi (a)*. – 2000. – **181**. – P. 5.
3. Samsonenko N.D., Tokii V.V., Gorban. S.V. // *Phys. Solid State*. – 1991. – **33**. – P. 1409.
4. Isoya J., Katagiri M., Umeda T., Koizumi S., Kanda H., Son N.T., Henry A., Gali A., Janzen E. // *Physica B*. – 2006. – **376-377**. – P. 358.
5. Nadolinny V.A., Pal'yanov Yu.N., Kalinin A.A., Kupriyanov I.N., Veber S.L., Newton M.J. // *Appl. Magn. Res.* – 2011. – **41**. – P. 371.
6. Nadolinny V.A., Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Newton M.J., Kryukov E., Sokol A.G. // *Appl. Magn. Res.* – 2012. – **42**, N 2. – P. 179.
7. Davies G. // *Nature*. – 1977. – **269**. – P. 498.
8. Lomer J.N., Wild A.M.A. // *Radiat. Effects*. – 1973. – **17**. – P. 37.
9. Davies G., Lawson S.C., Collins A.T., Mainwood A., Sharp S.J. // *Phys. Rev. B*. – 1992. – **46**, N 20. – P. 13157.
10. Felton S., Edmonds A.M., Newton M.E., Martineau P.M., Fisher D., Twitchen D.J. // *Phys. Rev. B*. – 2008. – **77**. – P. 081201(R).
11. Felton S., Edmonds A.M., Newton M.E., Martineau P.M., Fisher D., Twitchen D.J., Baker J.M. // *Phys. Rev. B*. – 2009. – **79**. – P. 075203.
12. Kiflawi I., Mainwood A., Kanda H., Fisher D. // *Phys. Rev. B*. – 1996. – **54**, N 23. – P. 16719.
13. Faulkner E.A., Lomer J.N. // *Phil. Mag. B*. – 1962. – **7**. – P. 1995.
14. Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Tucker O. D., Anthony T.R., Banholzer W.F. // *Phys. Rev. B*. – 1996. – **54**, N 10. – P. 6988.
15. Hunt D.C., Twitchen D.J., Newton M.E., Baker J.M., Anthony T.R., Banholzer W.F., Vagarali S.S. // *Phys. Rev. B*. – 2000. – **61**, N 6. – P. 3863.
16. Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher. G.J. // *Phys. Rev.* – 1959. – **115**, N 6. – P. 1546.
17. Jones R., Goss J.P., Briddon P.R. // *Phys. Rev. B*. – 2009. – **80**. – P. 033205.
18. Nazare M.H., Neves A.J.T. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1987. – **20**. – P. 2713.
19. Ulbricht R., van der Post S. T., Goss J. P., Briddon P. R., Jones R., Khan R. U. A., Bonn M. // *Phys. Rev. B*. – 2011. – **84**. – P. 165202.