

УДК 537.312

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В ОБЛУЧЕННОМ СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ

Т. И. Галкина, А. И. Шарков, А. Ю. Клоков, И. И. Власов¹, В. Г. Ральченко¹

Метод тепловых импульсов (исследование распространения неравновесных акустических фононов) предложен в качестве дополнительного метода определения происхождения (природный или синтетический) кристаллов алмаза.

Проблема дифференциации окрашенного природного алмаза от синтетического занимает многие лаборатории в мире [1]. Дифференциация происходит в основном по измерениям поглощения. Фото- и катодолюминесценция также позволяют с хорошей вероятностью определить происхождение кристалла. Мы полагаем, что метод тепловых импульсов в спорных случаях может дать дополнительную информацию о происхождении кристаллов алмаза, особенно в случае окрашенных алмазов. Мы измеряли распространение акустических фононов через ювелирный синтетический алмаз весьма редкого темно-красного цвета, который был получен электронным облучением с последующим отжигом. Целью данной работы было сравнение особенностей распространения фононов в облученном синтетическом алмазе (красного цвета), синтетическом алмазе (жёлтого цвета, толщина 0.6 мм, ориентация [100]) и природном алмазе типа Па (толщина 1.7 мм, ориентация [110]). К тому же, мы полагаем, что сравнение экспериментальных тепловых импульсов с рассчитанными методом Монте-Карло может указать на различие в концентрации примесей и дефектов и тем самым, хотя и косвенно, указать на происхождение кристалла. Измерена была также фотолюминесценция “красного” алмаза в области 500 – 750 нм, позволившая получить дополнительную информацию о природе центров рассеяния.

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

Эксперимент. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записывались при комнатной температуре на лазерном спектрометре S-3000 (фирмы ISA/Jobin Yvon), предназначенном для регистрации комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение Ar^+ лазера на длине волны 488 нм. Люминесценция регистрировалась под углом 180° по отношению к направлению падения возбуждающего излучения.

Исследование распространения неравновесных акустических фононов в алмазе проводилось с помощью методики тепловых импульсов. Схема эксперимента и основные процессы с неравновесными фононами показаны на рис. 1а. Неравновесные акустические фононы генерируются в образце в результате импульсного возбуждения P азотным лазером ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм, $\tau_P = 7.5$ нс). Далее, фононы распространяются по образцу, испытывая процессы спонтанного ангармонического распада (1), упругого рассеяния на точечных (изотопы, атомы примесей, вакансии) дефектах (2) и протяжённых (дислокации, границы зерен, плоскости двойникования) дефектах (3). При попадании на границу образца в случае, если она соприкасается с жидким гелием, большая часть фононов выходит из образца (4). Эксперимент проводился при температуре 1.7 К. Фононы, попадающие на сверхпроводниковый болометр, дают отклик, анализируемый в данной работе.

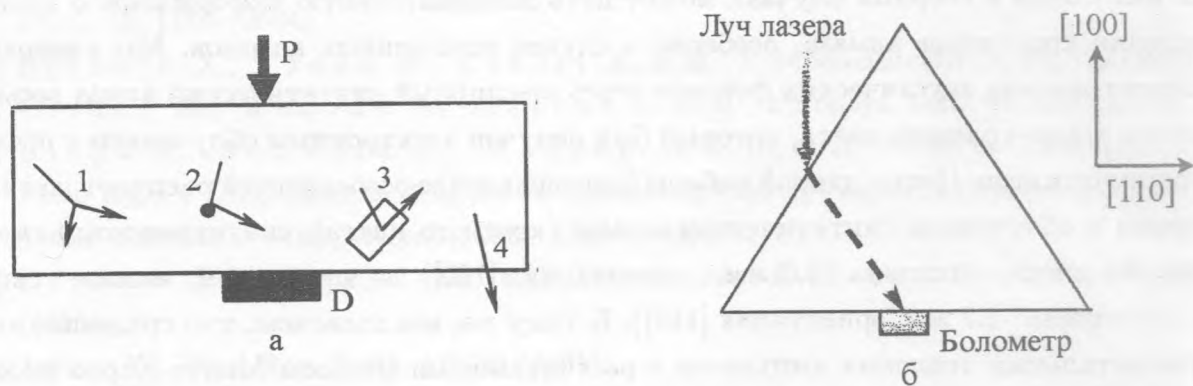


Рис. 1. а) Схема эксперимента и основные процессы с неравновесными фононами. P – генерация фононов излучением импульсного лазера, D – тонкопленочный сверхпроводниковый болометр, 1 – спонтанный ангармонический распад фононов, 2 – рассеяние фононов на точечных дефектах, 3 – рассеяние на протяженных дефектах, 4 – выход фононов из образца в жидкий гелий. б) Схематичное изображение кристалла “красного” алмаза с указанием кристаллографических осей.

Ювелирный алмаз тёмно-красного цвета представлял собой пирамиду с плоским основанием, кристаллографические направления которой показаны на рис. 16.

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 2 показан спектр ФЛ облученного синтетического алмаза. В спектре ФЛ доминируют две бесфононные линии на длине волны 575 и 638 нм, приписываемые соответственно нейтральному $(N-V)^{\circ}$ и отрицательно заряженному $(N-V)^{-}$ азот-вакансионным комплексам [2]. Такие спектры характерны практически для всех облученных и отожженных синтетических алмазов типа Ib, содержащих даже небольшие количества примеси азота в форме одиночного замещенного атома [3]. Такие $(N-V)$ комплексы образуются следующим образом. При электронном облучении в алмазной решетке возникают вакансии и собственные междоузлия. При отжиге облученных алмазов при температурах 800°C и выше вакансии становятся подвижными, образуя оптически-активные комплексы с азотом [4, 5].

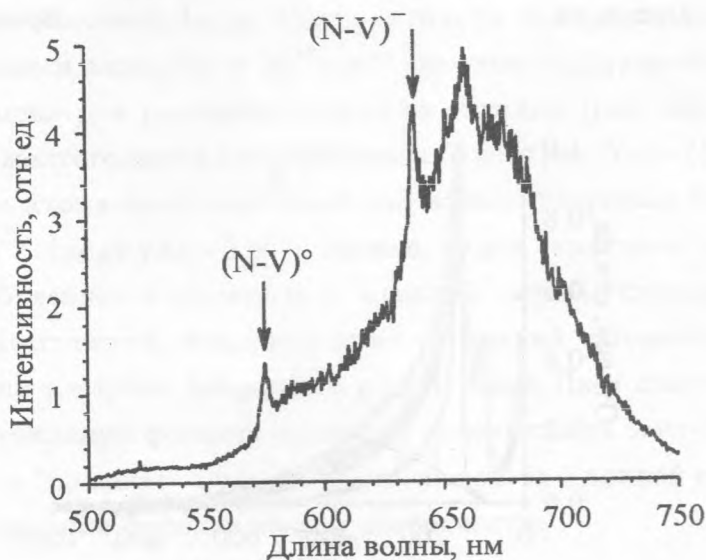


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции облученного синтетического алмаза.

На рис. 3(а-в) кружками показаны отклики болометров на приход неравновесных акустических фононов для трёх исследованных образцов: облученного синтетического алмаза красного цвета (а), синтетического алмаза светло-желтого цвета толщиной 0.6 мм ориентации [100] (б) и природного алмаза типа IIa толщиной 1.7 мм ориентации [110] (в). Отклики для синтетического алмаза светло-желтого цвета и природного алмаза типа IIa взяты из работ [6] и [7], соответственно. Следует отметить, что несмотря на то, что полная толщина “красного” алмаза составляла до 4.5 мм, зарегистри-

стрированный отклик на рис. 3а начинается при времени ~ 130 нс, что соответствует толщине 2.0 мм. Это означает, что распространение фононов идёт по направлению, близкому к [111], показанному на рис. 1б штриховой стрелкой.

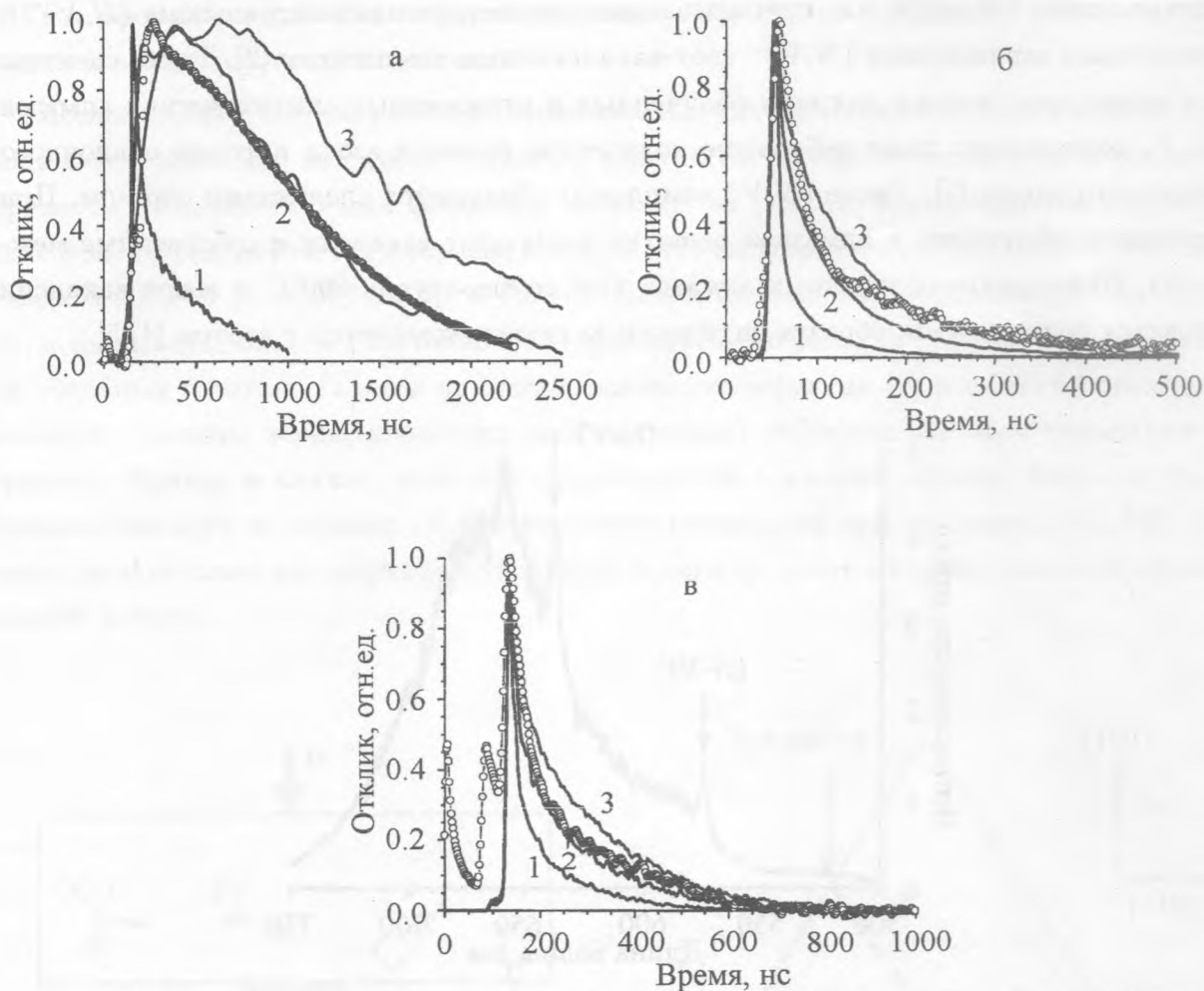


Рис. 3. Нормированные экспериментальные отклики болометра на приход неравновесных акустических фононов (кружки) и рассчитанные отклики для разных значений константы A_{SCAT} ($A_0 = 2 \cdot 10^{-44} \text{ с}^3$ – величина константы для рассеяния только на природных изотопах). а) Для образца “красного” алмаза (I), $A_{SCAT} = 10A_0$ (1), $30A_0$ (2), $70A_0$ (3). б) Для образца (II), $A_{SCAT} = 1A_0$ (1), $3A_0$ (2), $5A_0$ (3). в) Для образца природного алмаза (I), $A_{SCAT} = 1A_0$ (1), $2A_0$ (2), $3A_0$ (3).

Анализ распространения неравновесных фононов проводился путём сравнения экспериментальных откликов с рассчитанными методом Монте-Карло по модели, описанной

в [8]. Основными параметрами, определяющими вид отклика, являются времена свободного пробега относительно процессов упругого рассеяния на точечных дефектах и времена жизни фононов относительно процесса спонтанного ангармонического распада. Эти времена сильно зависят от частоты фононов, соответственно, как $\tau_{SCAT}^{-1} = A_{SCAT} \cdot \nu^4$ и $\tau_{LIFE}^{-1} = A_{LIFE} \cdot \nu^5$, где ν – частота фононов. Величина констант A_{LIFE} для алмаза бралась из работы [9]. Величина же константы A_{SCAT} зависит от тех точечных дефектов, которые содержатся в конкретном образце. В предположении, что рассеяние происходит только на природных изотопах, константа A_{SCAT} , рассчитанная по методике [10], составляет $A_0 = 2 \cdot 10^{-44} \text{ с}^3$. Наличие других дефектов, таких как атомы примесей, вакансии и комплексы может существенно увеличить величину A_{SCAT} , поскольку, как указывалось в [11], сечение рассеяния на одиночном замещающем атоме азота (*C*-центре) в 35 раз, а на одиночной вакансии в 10^3 раз выше, чем на изотопе ^{13}C . На рис. 3(а-в) сплошными линиями показаны отклики, рассчитанные для условий и в геометрии эксперимента для разных значений A_{SCAT} . Видно, что если для природного алмаза типа IIa с концентрацией примеси азота $N_C \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ значение A_{SCAT} всего лишь в два раза превышает рассчитанное для рассеяния только на изотопах (рис. 2в), а для синтетического алмаза светло-желтого цвета с содержанием *C*-центров $N_C \sim (5-10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и *A*-центров (когда два атома азота замещают два атома углерода в соседних позициях) $N_A \sim (7-20) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ A_{SCAT} уже в 3 раза больше, то для “красного” алмаза оно больше в 30 – 40 раз. Это объясняется наличием в “красном” алмазе сложных дефектов типа азот-вакансионных комплексов, что следует из измерений фотолюминесценции. Стоит заметить, что если в случае природного алмаза типа IIa и синтетического алмаза желтого цвета для генерации фононов пришлось использовать заглубленный графитизированный слой, то в “красном” алмазе поглощение света с длиной волны 337 нм было достаточным для генерации фононов вблизи поверхности.

Таким образом, исследовано распространение неравновесных акустических фононов в синтетическом облученном алмазе темно-красного цвета ювелирного качества. Проведено сравнение с необлученным синтетическим и природным алмазом типа IIa. Показано, что использованная методика может служить дополнительным средством дифференциации алмазов.

Авторы благодарны В. П. Мартовицкому за рентгеноструктурные исследования и А. А. Гиппиусу за интерес к работе. Данная работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований, проекты N 05-02-17545 и N 04-02-17060, а также Программой ОФН “Новые материалы и структуры”.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Alan T. Collins, *Diamond and Related Materials*, **12**, 1976 (2003).
- [2] Mita Y. *Phys. Rev., B*, **53**, 11360 (1996).
- [3] Vlasov I. I., Ralchenko V. G., Khomich A. V., et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **181**, 83 (2000).
- [4] Fish M. L., Massler O., Reid J. A., et al. *Diamond and Related Materials*, **8**, 1511 (1999).
- [5] Shishonok E. M., Shipilo V. B., Popelnuk G. P., et al. *Materials Letters*, **34**, 143 (1998).
- [6] Galkina T. I., Klokov A. Yu., Khmel'nitskii R. A., et al. *Proc. SPIE*, **3484**, 222 (1998).
- [7] Galkina T. I., Sharkov A. I., Klokov A. Yu., et al. *Physica, B*, **263 – 264**, 730 (1999).
- [8] Бонч-Осмоловский М. М., Галкина Т. И., Клоков А. Ю. и др. *ФТТ*, **38(4)**, 1051 (1996).
- [9] Schwartz H., Renk K. F., Berke A., et al. *Proc. 5-th Int. Conf. Phonon Scattering, Cond. Matt.*, Springer-Verlag, 362 (1986).
- [10] Tamura S. *Phys. Rev., B*, **27(2)**, 858 (1983).
- [11] Graebner J. E., Reiss M. E., Seibles L., et al. *Phys. Rev., B*, **50(6)**, 3702 (1994).

Поступила в редакцию 26 декабря 2005 г.