

**СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРА 580 нм
В РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗАХ**

А. А. Хомич^{1*}, **Р. А. Хмельницкий**², **О. Н. Поклонская**³, **А. А. Аверин**⁴,
С. Н. Бокова-Сирош⁵, **Н. А. Поклонский**³, **В. Г. Ральченко**^{5,6}, **А. В. Хомич**¹

УДК 535.37;548.736.15

¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова
Российской АН, 141190, Фрязино, пл. Введенского, 1, Россия; e-mail: antares-610@yandex.ru

² Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской АН, 117924, Москва, Россия

³ Белорусский государственный университет,
220030, Минск, Беларусь; e-mail: poklonski@bsu.by

⁴ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской АН,
119071, Москва, Россия

⁵ Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской АН, 117942, Москва, Россия

⁶ Харбинский институт технологии, 150001, Харбин, Китай

(Поступила 22 апреля 2019)

Изучены механизмы формирования оптического центра с бесфононной линией (БФЛ) на 580 нм (центр H19), проявляющегося в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) радиационно-модифицированных природных и осажденных из газовой фазы алмазов после их высокотемпературного отжига в вакууме. Показано, что амплитуда полосы ФЛ центра H19 экспоненциально возрастает по мере повышения температуры отжига. Из исследований температурной зависимости спектров ФЛ и влияния локальных механических напряжений на положение и ширину на полувысоте пика БФЛ 580 нм сделан вывод, что оптический центр H19 является сложным собственным вакансионным дефектом.

Ключевые слова: алмаз, фотолюминесценция, бесфононная линия, облучение нейтронами, ионная имплантация, дефект.

We study the mechanisms of formation of the optical center with a zero-phonon line (ZPL) at 580 nm (H19 center) displayed in the photoluminescence (PL) spectra of neutron-irradiated or ion-implanted natural and chemical vapor-deposited diamonds after their high-temperature vacuum annealing. It is shown that the amplitude of the H19 center band at 580 nm increases exponentially with increasing the annealing temperature. From studying the PL spectra temperature dependence and the effects of local mechanical stresses on the position and full width at half maximum of the ZPL peak at 580 nm and its phonon wing one can conclude that the H19 optical center is a complex intrinsic vacancy defect.

Keywords: diamond, photoluminescence, zero-phonon line, neutron irradiation, ion implantation, defect.

PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF THE 580 nm CENTER IN IRRADIATION-MODIFIED DIAMONDS

А. А. Khomich^{1*}, **R. A. Khmel'nitskii**², **O. N. Poklonskaya**³, **A. A. Averin**⁴, **S. N. Bokova-Sirosh**⁵,
N. A. Poklonski³, **V. G. Ralchenko**^{5,6}, **A. V. Khomich**¹ (¹ V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering

and Electronics, Russian Academy of Sciences, Fryazino, 141190, Moscow region, Russia; e-mail: antares-610@yandex.ru; ² P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117924, Russia;

³ Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; e-mail: poklonski@bsu.by; ⁴ A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071, Russia;

⁵ A. M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia;

⁶ Harbin Institute of Technology, Harbin, 150001, China)

Введение. Алмазные материалы с фотоактивными центрами при комнатной температуре имеют яркую и стабильную фотолюминесценцию (ФЛ) с высокой квантовой эффективностью и узкими линиями. В сочетании с химической и радиационной стойкостью, а также отсутствием цитотоксичности это делает алмаз привлекательным объектом как для задач квантовой оптики, так и для использования в качестве биомаркеров [1, 2]. Перспективы применения алмаза для создания однофотонных эмиттеров обусловили детальное изучение ряда новых центров, дающих узкие линии ФЛ в различных диапазонах видимого и ИК спектра [3]. Для алмаза характерны очень малые равновесные растворимости примесей и их коэффициенты диффузии, поэтому использование ионной имплантации как альтернативного метода легирования применительно к алмазу представлялось естественным уже сравнительно давно. Ионная имплантация, облучение электронами или нейтронами и последующий термический отжиг являются стандартной процедурой для формирования большинства фотоактивных (оптических) центров в алмазе [4]. Несмотря на то что в алмазе известно уже несколько сотен оптических центров [5], продолжают поиски новых оптических центров и исследование их спектральных свойств для применений в фотонике.

В работе [6] в спектрах ФЛ природных и осажденных из газовой фазы (CVD) алмазов, имплантированных ионами дейтерия и отожженных в вакууме при 1000—1650 °С (в течение 1 ч при каждой температуре), обнаружена ранее не наблюдавшаяся в спектрах ФЛ алмазов полоса с бесфононной линией (БФЛ) на 580 нм (2.137 эВ) и четкой вибронной структурой на фононном крыле. Такая же полоса с БФЛ на 580 нм наблюдалась в спектрах ФЛ природных и CVD-алмазов, имплантированных ионами водорода [7] либо облученных быстрыми реакторными нейтронами [8] после высокотемпературного отжига. Отмечено, что эта полоса не проявляется в спектре оптического поглощения; ее амплитуда монотонно возрастает по мере повышения температуры отжига; параметры при отжигах не коррелируют ни с концентрацией и формой вхождения азота и кремния в алмазы, ни с содержанием исходного или имплантированного водорода/дейтерия. Классификация оптических центров в алмазе, в том числе радиационного происхождения, предложена в [9]. В частности, центры, образовавшиеся в результате термического отжига после облучения, обозначены Н (heat treatment) — от Н1 до Н18 [10]. В соответствии с этой классификацией оптический центр с БФЛ 580 нм назван Н19 [11].

Близкая по спектральному положению и форме полоса наблюдалась в спектрах электролюминесценции облученных сфокусированным пучком ионов C^{3+} (кинетическая энергия иона 6 МэВ) и отожженных при 1000 °С алмазов [12], где она ошибочно интерпретирована как смещенная полоса NV-центра, обычно регистрируемая на 575 нм. В [12] отмечено, что высокая чувствительность интенсивности полосы 580 нм к приложенному электрическому полю может свидетельствовать о перспективности ее применения для задач сенсорики. Позднее авторы [13] высказали предположение, что полоса с БФЛ (580 нм) в спектрах ФЛ и электролюминесценции обусловлена центром, наблюдавшимся в [14, 15]. В этих работах в спектрах ФЛ алмазов после облучения при комнатной температуре электронами (кинетическая энергия электрона 300 кэВ, дозы $(1—20) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$) обнаружено множество оптических центров с БФЛ, большинство из которых пока не идентифицированы. Среди этих оптических центров наблюдается один с БФЛ 580 нм, однако его фононная структура совершенно иная, а сам центр имеет междоузельную природу и полностью отжигается уже при 550 °С [14, 15].

В настоящей работе исследованы условия и механизмы формирования центра Н19 (БФЛ 580 нм) в природных и CVD-алмазах вследствие их облучения и последующих высокотемпературных отжигов, изучены температурная зависимость параметров и влияние механических напряжений на ассоциированную с этим центром полосу в спектрах ФЛ.

Образцы и методики. Исследованы полированные пластины монокристаллов природного алмаза типов IIa и IaA и поликристаллических CVD-алмазов толщиной ~500 мкм, выращенных в СВЧ плазме в смесях H_2 - CH_4 . Концентрация одиночного азота в состоянии замещения в CVD-алмазах определялась по методике [16] и составляла от 10^{17} до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Имплантация ионов D^+ и H^+ с энергией <350 кэВ проводилась на ускорителе ионов High Voltage Engineering Europe. На каждой пластинке природного и CVD-алмаза формировались шесть областей имплантации размером $0.7 \times 1.5 \text{ мм}$ (дозы от $2 \cdot 10^{16}$ до $1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), разделенные областями неповрежденного алмаза. Другая группа CVD и природных алмазов облучалась в водяном канале ядерного реактора ИВВ-2М в потоке быстрых нейтронов $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (кинетическая энергия нейтрона >0.1 МэВ, флюенсы от $2 \cdot 10^{19}$ до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$) [17]. После имплантации (облучения) образцы отжигались в графитовой печи в вакууме (давление остаточных газов 1 мПа) последовательно при температурах $T_a = 200—1650 \text{ °С}$ (по 60 мин при фиксированной температуре). Для удаления тонкого поверхностного слоя графита,

образовавшегося после высокотемпературного вакуумного отжига, образцы травились в горячем растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при температуре $\sim 180^\circ\text{C}$. Спектры ФЛ и комбинационного рассеяния (КР) измерялись на спектрометрах LABRAM HR800, Nanofinder HE, Bruker Senterra Raman и Renishaw's in Via Reflex Spectrometer с лазерным возбуждением на $\lambda_{\text{возб}} = 473, 488$ и 532 нм при комнатной температуре ($T = 300$ К). Отдельные измерения выполнены при $T = 80$ К и в интервале $300 \leq T \leq 800$ К. Для измерения спектров ФЛ при повышенных температурах использована температурная приставка Linkam TS1500.

Результаты и их обсуждение. *Спектры ФЛ при отжиге $T_a > 1600^\circ\text{C}$.* На рис. 1, а представлены спектры ФЛ облученных быстрыми нейтронами или имплантированных изотопами водорода природных и синтетических алмазов после их отжигов при $T_a \geq 1630^\circ\text{C}$. Во всех спектрах присутствует дублет полос 580 и 598 нм и структурное фоновое крыло, положение спектральных особенностей в котором не чувствительно как к методу радиационного повреждения алмаза, так и к содержанию примесей в образцах. Высокая степень радиационного повреждения и высокотемпературные отжики — необходимое условие формирования в алмазах центра Н19 (БФЛ 580 нм). В коротковолновой части спектра наряду с алмазной полосой КР ($\nu_R = 1332$ см^{-1}) присутствует полоса ФЛ центра Н3 (полоса фоновых повторений с максимумом вблизи 525 нм; два атома азота, разделенные вакансией 2NV [8]). Интенсивность полосы Н3 определяется как содержанием центров 2NV , так и длиной волны возбуждения спектров ФЛ (рис. 1, а). Судя по соотношению интенсивностей полос ФЛ и алмазного пика $I_R(\text{Dia})$ в спектрах КР, эффективность возбуждения центра 580 нм (Н19) при переходе от $\lambda_{\text{возб}} = 473$ нм к $\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм возрастает в ~ 3 раза, а при переходе от 488 к 532 нм — еще в ~ 2.5 раза, что характеризует спектр возбуждения ФЛ этого центра.

Помимо дублета 580 и 598 нм и структурного фоновго крыла в спектрах ФЛ радиационно-модифицированных алмазов регистрируются другие полосы. Так, поскольку CVD-алмазы осаждались на кремниевую подложку, алмазная пленка обогащена атомами кремния, что и обуславливает присутствие в спектрах ФЛ всех CVD-алмазов полосы вблизи 738 нм, связанной с центром кремний-вакансия (SiV) [10, 18]. При измерениях спектров ФЛ с мелкозернистой нуклеативной (подложечной) стороны алмазной CVD-пластины интенсивность полосы центра SiV на $2\text{—}3$ порядка выше, чем при измерениях с ростовой стороны, поскольку поступление кремния из подложки в плазму имеет место лишь на ранней стадии роста [19]. В спектрах алмазов, имплантированных изотопами водорода (рис. 1, а, спектры 2 и 3), присутствует набор узких полос в красной области $720\text{—}780$ нм с интенсивностью, изменяющейся вдоль области имплантации [6], а также яркая узкая полоса на 511 нм, обычно наблюдаемая для беспримесных алмазов типа IIa после имплантации ионами водорода либо углерода и отжига при $T_a > 1000^\circ\text{C}$ [20], описание которых выходит за рамки настоящей работы. В случае имплантации алмаза ионами изотопов водорода дозами $> 8 \cdot 10^{16}$ см^{-2} и последующих высокотемпературных отжигов в области максимального радиационного повреждения образуется сплошной графитизированный слой [21], вследствие чего в спектрах ФЛ 2 и 3 (рис. 1, а) проявляется интерференция с периодом, соответствующим глубине залегания этого слоя (~ 1.9 мкм).

Для многих оптических центров в алмазах характерен фотохромизм [22, 23]. Измерения облученных нейтронами и отожженных при $T_a = 1680^\circ\text{C}$ образцов алмазов с интенсивными линиями ФЛ 580 нм в диапазоне мощностей пучка возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм) от 0.1 до 20 мВт не выявили изменений в форме спектров ФЛ. Кроме того, в коротковолновой части спектра регистрируются несколько полос КР, характерных для природных и CVD-алмазов с высоким уровнем радиационного повреждения [17], спектральное положение которых изменяется синхронно с длиной волны возбуждения (рис. 1, б, диапазон $490\text{—}525$ нм).

Влияние температуры отжига на спектры ФЛ. На рис. 1, б продемонстрировано влияние температуры отжига на спектр ФЛ алмаза, облученного быстрыми нейтронами. Полоса с БФЛ 580 нм проявляется в спектрах радиационно-модифицированных алмазов после отжигов при $T_a = 1250\text{—}1300^\circ\text{C}$ (рис. 1, б). При меньших температурах отжига в спектрах ФЛ доминирует характерная для облученного алмаза широкая полоса В с максимумом вблизи 770 нм [20]. Температура отжига T_a является основным фактором, влияющим на интенсивность и ширину полос. По мере повышения T_a ширина БФЛ на половине высоты (Γ) центра Н19 уменьшается от $\approx 7\text{—}8$ до $2\text{—}3$ нм (рис. 1, б), а ее амплитуда быстро возрастает. Наряду с центром Н19 в спектрах ФЛ регистрируются полоса вблизи 738 нм, обусловленная центром SiV [10, 18], а также полосы с максимумами ~ 558 и 566 нм (рис. 1, а).

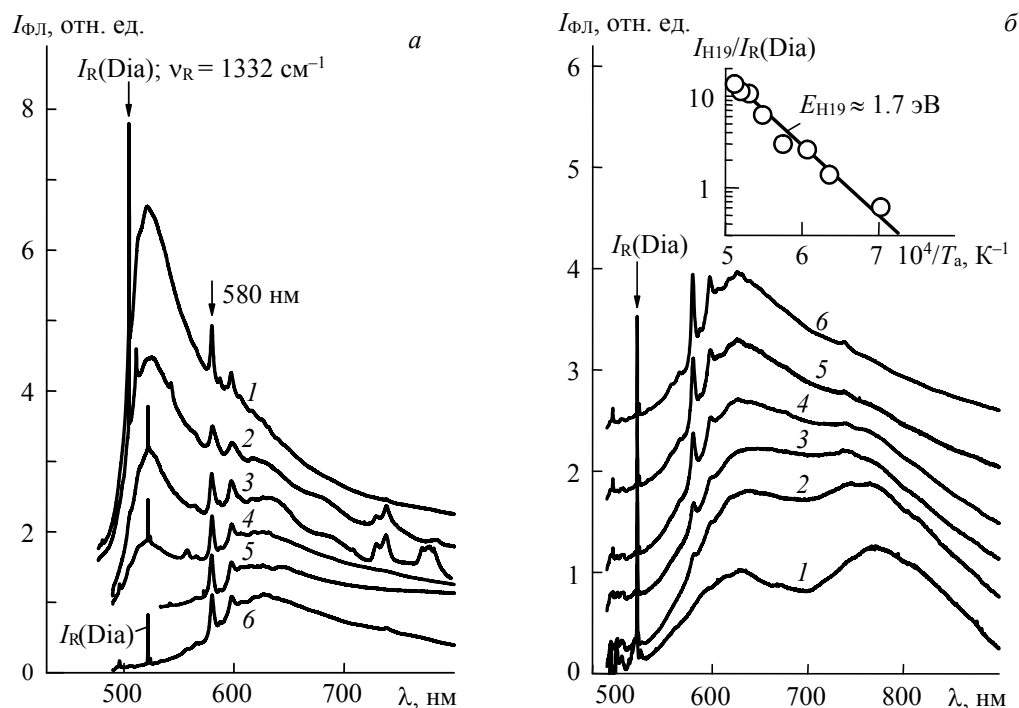


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции: *a* — природного алмаза, облученного нейтронами флюенсом $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при 1630 °С в течение 1 ч (1) и при 1665 °С (5) и CVD-алмазов (имплантированного ионами водорода флюенсом $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при 1660 °С (2), имплантированного ионами дейтерия флюенсом $1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига 1660 °С (3), облученного нейтронами флюенсом $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при 1680 °С (4), облученного нейтронами флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при 1680 °С (6)), $\lambda_{\text{возб}} = 473$ (1, 2), 488 (3, 4, 6) и 532 нм (5); *б* — CVD-алмаза, облученного нейтронами флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при $T_a = 1080$ (1), 1300 (2), 1465 (3), 1550 (4), 1610 (5) и 1680 °С (6), $\lambda_{\text{возб}} = 488$ нм с ростовой стороны при комнатной температуре; на вставке — зависимость в полулогарифмическом масштабе интегральной интенсивности I_{H19} центра H19 (БФЛ 580 нм), нормированной на интегральную интенсивность КР алмазной линии $I_{\text{R}}(\text{Dia})$, от обратной температуры отжига

Для CVD-алмазов, облученных нейтронами флюенсами $2 \cdot 10^{19}$ и $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, энергия активации E_{H19} роста интегральной интенсивности I_{H19} центра H19 (БФЛ 580 нм) относительно интегральной интенсивности алмазного пика $I_{\text{R}}(\text{Dia})$ в спектрах КР в зависимости от температуры отжига T_a составляет $E_{\text{H19}} = 1.7 \pm 0.1$ эВ (рис. 1, *б*, вставка). При этом следует иметь в виду, что при отжиге радиационно-поврежденного алмаза происходит и восстановление интенсивности $I_{\text{R}}(\text{Dia})$ самой алмазной полосы КР, т. е. реальная энергия активации роста интенсивности полосы ФЛ 580 нм (H19) несколько выше. Эта величина сравнима с энергией активации миграции вакансий в алмазе, которая составляет от 2.12 эВ для алмаза, облученного высокоэнергетическими ионами [24], до 2.3 эВ для миграции нейтрально заряженной вакансии в совершенных природных алмазах типов Ia, Ib и IIa [25].

Влияние напряжений в алмазе на ФЛ центра H19. В некоторых спектрах ФЛ образца поликристаллического CVD-алмаза, имплантированного ионами дейтерия (дозы от $8 \cdot 10^{16}$ до $12 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отожженного при 1650—1680 °С, наблюдается расщепление БФЛ 580 нм по меньшей мере на две компоненты (рис. 2, *а*). Как показывают конфокальные измерения (диаметр лазерного пучка возбуждения ~1 мкм), такое расщепление наиболее выражено в отдельных кристаллитах CVD-образца вблизи межкристаллитных границ. Одновременно в спектрах КР происходят расщепление и смещение алмазного пика, что свидетельствует о наличии высоких локальных механических напряжений в исследуемом образце. Локальное напряжение, определенное по методике [26], сильно варьируется

по образцу и в отдельных точках достигает $\sigma \approx 3.5$ ГПа. Зависимость на рис. 2 построена на основе более 40 измерений в различных участках поверхности алмазной CVD-пластины. Отметим, что пространственная вариация внутренних напряжений типична для поликристаллических алмазных пленок, даже не подвергнутых какой-либо обработке, и может достигать ~ 9 ГПа, концентрируясь вблизи границ зерен [27]. Еще одним источником напряжений может быть графитизация межкристаллитных границ в CVD-алмазах при высокотемпературных отжигах [28, 29]. Как известно, отжиг поликристаллических CVD-алмазов при $T_a \geq 1300$ °C приводит к разрыву C–H-связей и трансформации дефектного алмаза в аморфный углерод и турбостратный графит [28], что сопровождается резким увеличением коэффициента поглощения света [28, 29] при сохраняющихся теплопроводности [19] и упругих свойствах [29] отожженного CVD-алмаза. Наиболее интенсивно графитизация происходит вблизи межкристаллитных границ, где и сосредоточен связанный водород в CVD-алмазах. В свою очередь различия удельных плотностей алмаза и графита приводят к формированию в отожженных CVD-алмазах полей высоких локальных механических напряжений. Радиационное повреждение повышает температуру начала графитизации межкристаллитных границ в CVD-алмазах за счет перераспределения атомов водорода по объему образцов [30].

На рис. 2 (вставка) представлены результаты разложения полосы ФЛ центра Н19 на две составляющие лоренцевой формы, причем интенсивность длинноволновой составляющей, как правило, выше; сдвиг коротковолновой составляющей — до 2.5 нм (9 мэВ). Для участков образца с высокими механическими напряжениями σ амплитуда алмазного пика (вблизи 573 нм) в спектрах КР заметно снижается относительно БФЛ центра Н19. Положения максимумов расщепленного максимума ФЛ центра Н19 в зависимости от определенного по спектрам КР локального механического напряжения хорошо аппроксимируются линейными функциями.

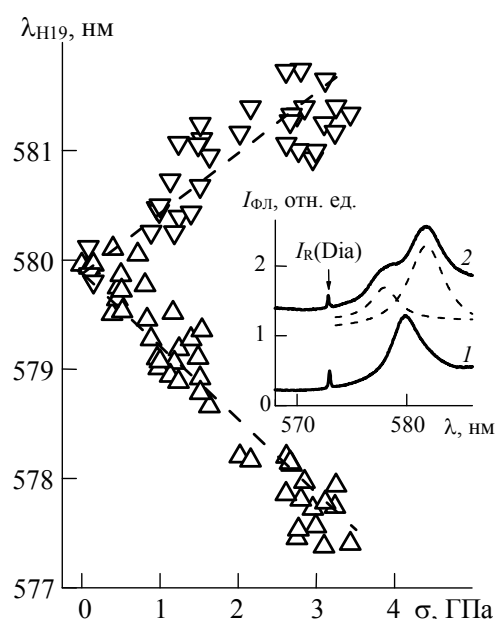


Рис. 2. Зависимость положения максимумов компонент расщепленной БФЛ центра Н19 в CVD-алмазе, имплантированном ионами дейтерия дозой $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженном в вакууме при $T_a = 1640$ °C, от локального механического напряжения σ , определенного по расщеплению алмазного пика КР; на вставке — спектры ФЛ в точках образца с минимальным (1) и максимальным (2) расщеплением БФЛ центра Н19; штриховые линии — две компоненты разложения БФЛ; $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм с ростовой стороны образца

Влияние температуры измерений на ФЛ центра Н19. При повышении температуры БФЛ 580 нм центра Н19 смещается в длинноволновую сторону и уширяется. Низкотемпературное положение БФЛ центра Н19 определяется из спектров ФЛ при $T = 80$ К. В соответствии с классической моделью примесных центров в твердом теле [31] смещение $\Delta E_s(T)$ максимума БФЛ с энергией $E_{\text{Н19}}(T)$ за счет

увеличения параметра решетки и электрон-фононного взаимодействия при нагревании алмаза пропорционально T^4 , где T — абсолютная температура. Для описания зависимостей на рис. 3 необходимо применить выражение $\Delta E_s(T) = E_{\text{H19}}(80) - E_{\text{H19}}(T) = aT^2 + bT^4$, дополнительно учитывающее “смягчение” химических связей в возбужденном электронном состоянии центра [32]. Для спектров на рис. 3, для которых смещение максимума БФЛ в диапазоне температур 30—300 °C составляет 15 мЭВ, наилучшее соответствие достигнуто для $a = 4.5 \cdot 10^{-8}$ эВ/К² и $b = 4 \cdot 10^{-14}$ эВ/К⁴ (рис. 3, б). Для центра Н19 величина ΔE_s в ~2 раза ниже, чем для центра азот-вакансия в отрицательно заряженном состоянии [33]. Зависимость ширины на полувысоте Γ_{H19} для центра Н19 от температуры описывается выражением $\Gamma_{\text{H19}}(\text{нм}) = 3.7 + 2.65 \cdot 10^{-8} T^3$ (рис. 3, б). Отношение $A_{\text{H19}}(T)$ интегральных интенсивностей центра Н19 в спектре ФЛ $I_{\text{H19}}(T)$ и алмазной линии $I_{\text{R}}(\text{Dia}; T)$ в спектре КР при температуре T описывается как $A_{\text{H19}}(T)/A_{\text{H19}}(80) = [1 + 850 \exp(-E_{\text{дп}}/k_B T)]^{-1}$, где $A_{\text{H19}}(80) = I_{\text{H19}}(80)/I_{\text{R}}(\text{Dia}; 80) = 7.5$ — отношение интегральной интенсивности БФЛ центра Н19 в спектре ФЛ к интегральной интенсивности алмазной линии в спектре КР при $T = 80$ К, $E_{\text{дп}}$ — энергия активации температурного тушения БФЛ центра, k_B — постоянная Больцмана. Для CVD-алмаза, облученного нейтронами флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ см⁻² и отожженного при $T_a = 1700$ °C, энергия активации температурного тушения интегральной интенсивности БФЛ центра Н19 $E_{\text{дп}} = 210$ мЭВ (рис. 3, б).

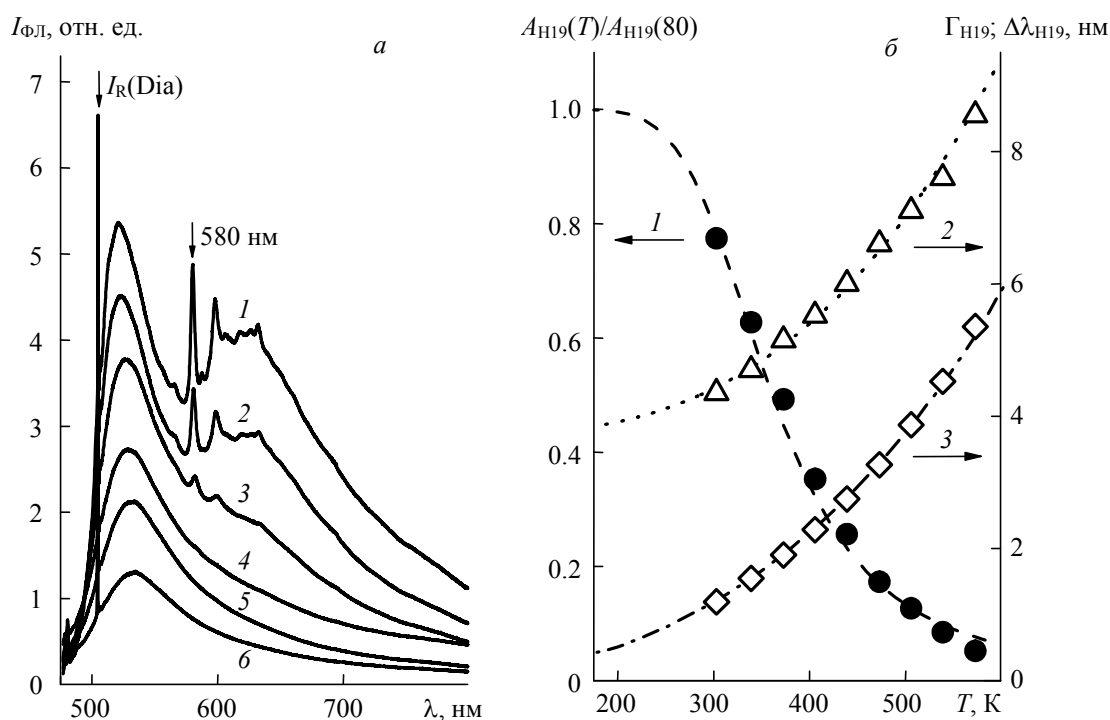


Рис. 3. Спектры ФЛ (а) CVD-алмаза, облученного нейтронами флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ см⁻² и отожженного при $T_a = 1700$ °C, зарегистрированные при $T = 20$ (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5) и 500 °C (6); $\lambda_{\text{возб}} = 473$ нм с ростовой стороны; б — температурные зависимости отношения интегральной интенсивности БФЛ центра Н19 при температуре T к ее интегральной интенсивности при 80 К, нормированные на интегральную интенсивность алмазной линии $I_{\text{R}}(\text{Dia})$ в спектрах КР, $A_{\text{H19}}(T)/A_{\text{H19}}(80)$ при соответствующих температурах (1), ширины на полувысоте Γ_{H19} (2) и смещения $\Delta\lambda_{\text{H19}}(T)$ положения максимума БФЛ центра Н19 (3); $\Delta\lambda_{\text{H19}}(T)/\lambda_{\text{H19}}(80) = \Delta E_s(T)/E_{\text{H19}}(T)$; $\lambda_{\text{H19}}(80) = 579$ нм

Вакансионные дефекты в ковалентных кристаллах разрыхляют решетку, а междоузельные, наоборот, приводят к ужесточению силовых постоянных колебательных мод [10]. Поэтому наблюдается большое электрон-фононное взаимодействие на вакансионных дефектах и малое на междоузельных. По этой же причине по сравнению с междоузельными дефектами вакансионные дефекты имеют большие деформационную мягкость $S_p = (\hbar\omega_0)^{-1} \Delta(\hbar\omega_0)/\Delta P$ и температурную мягкость $S_t = (\hbar\omega_0)^{-1} \Delta\Gamma(T)/\Delta T$, где $\hbar\omega_0$ и Γ — энергия максимума и ширина на полувысоте БФЛ, $\Delta(\hbar\omega_0)$ —

сдвиг или расщепление БФЛ под воздействием одноосного давления ΔP ; $\Delta G(T)$ — изменение G при изменении температуры. Деформационную и температурную мягкости оптического центра необходимо сравнивать со значениями для идеальной кристаллической решетки. Они могут быть оценены по зависимости ширины запрещенной зоны (энергетической щели алмаза) от температуры и давления и, согласно [34], составляют $2 \cdot 10^{-12}$ эВ/Па и $-5.4 \cdot 10^{-5}$ эВ/К. Отсюда деформационная и температурная мягкости для идеальной кристаллической структуры алмаза $S_p = 0.36 \cdot 10^{-12}$ Па $^{-1}$ и $S_t = 1 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$. Для представленных на рис. 2 и 3 данных $S_p = 2.2 \cdot 10^{-12}$ Па $^{-1}$ и $S_t = 2.1 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$. Высокие значения S_p и S_t позволяют отнести центр Н19 к “мягким” вакансионным дефектам.

Особенности фононного крыла центра Н19. Один из способов исследования оптических центров и динамики кристаллической решетки — изучение структуры фононных крыльев от соответствующих БФЛ в спектрах как поглощения, так и ФЛ. Разница между спектральным положением БФЛ и особенностями на фононном крыле соответствует либо частотам колебательной моды в критических точках зоны Бриллюэна, либо так называемым локальным модам атомов примесей, формирующих центр [35]. На рис. 4 представлены измеренные при $\lambda_{\text{возб}} = 473$ и 488 нм спектры ФЛ CVD-алмазов, облученных быстрыми нейтронами флюенсами $2 \cdot 10^{19}$ и $2 \cdot 10^{20}$ см $^{-2}$.

Особенности на фононном крыле центра Н19 наблюдаются со сдвигом на 27.5 (a), 63.5 (b), 92 (c), 126 (d), 157 (e) и 174 мэВ (f). В спектрах исследуемых природных и CVD-алмазов эти особенности четко разрешаются после высокотемпературных отжигов, когда наблюдается активный рост интенсивности ФЛ центра Н19 (рис. 1, б). Их относительные интенсивности практически не зависят от длины волны возбуждения ФЛ и примесного состава алмаза, в частности от интенсивности полосы фононных повторений центра Н3 с максимумом вблизи 520 нм и полосы ФЛ с максимумом на 738 нм от центра кремний-вакансия (рис. 1, а и рис. 4). Наиболее интенсивная полоса b на фононном крыле центра Н19 смещена относительно БФЛ на 63.5 мэВ, тогда как в алмазе минимальная частота фонона в особой точке зоне Бриллюэна (TA-фонон в точке L , $\langle 111 \rangle$) составляет 71 мэВ [10]. Спектральные положения особенностей d и e в спектрах ФЛ центра Н19 (рис. 4) хорошо совпадают с особенностями в спектрах фононной плотности состояний в алмазе [10, 36], что не справедливо для ряда других особенностей, обозначенных на рис. 4. Отсутствие взаимосвязи между примесным составом радиационно-поврежденного алмаза с формой и интенсивностью полосы ФЛ центра Н19 не позволяет приписать особенности на фононном крыле центра локальным колебательным модам атомов примесей [35]. Локальная мода при 38—40 мэВ, характерная для имеющих в своей структуре одиночную вакансию центров в алмазе [10], в спектрах ФЛ (рис. 1, 2 и 4) также отсутствует.

Сопоставление спектров КР и ФЛ показывает, что все особенности на фононном крыле центра Н19 коррелируют с максимумами в спектрах КР (рис. 4, б, спектры 3 и 4) на 220, 260, 335, 500, 528, 693, 755, 1009, 1237, 1385 и 1412 см $^{-1}$ (27.5, 32.1, 48.3, 62, 65.3, 85.9, 93.6, 124.7, 139, 171.6 и 175 мэВ соответственно). Предполагаемая природа такого набора полос в спектрах КР алмазов обусловлена высоким уровнем радиационного повреждения. Высокотемпературные отжики лишь частично восстанавливают алмазную кристаллическую структуру [6, 11]. При этом аморфизованные области, в которых корреляционная длина фонона ~ 1 нм, т. е. всего три параметра алмазной решетки, не могут полностью восстановиться в кубическую модификацию алмаза, формируя либо области с высокой концентрацией линейных дефектов [37], либо (как под воздействием мощного лазерного излучения) иные некубические модификации sp^3 -углерода [38]. В пользу такой возможной интерпретации пиков локальных мод фононной полосы БФЛ 580 нм свидетельствует то, что центры Н19 наблюдаются одновременно с характерными особенностями в спектрах КР 3 и 4 (рис. 4) в отожженных при высокой температуре алмазах, облученных нейтронами [17, 39] или имплантированных ионами [39] с дозами, близкими к уровню графитизации. Вместе с тем структура полос в области фононных повторений центра Н19 допускает и другие интерпретации. Не исключено, что центр Н19 имеет две БФЛ (580 и 598 нм), что характерно для некоторых других оптических центров в алмазе, например образованных при имплантации ионами Хе (БФЛ 794 и 811 нм [40]) или Не (БФЛ 536.5 и 560.5 нм [41]).

В спектрах на рис. 1, 3 и 4 присутствуют также два узких ($\Gamma \approx 3$ —4 нм) максимума ФЛ при 558 и 566 нм с интенсивностью на порядок ниже, чем у БФЛ 580 нм. Ранее максимумы в спектрах ФЛ алмаза с близкими спектральными положениями и величинами Γ наблюдались в [42], но их природа не обсуждалась. Соотношение интенсивностей максимумов при 558 и 580 нм изменялось не только от образца к образцу, но и в пределах отдельных кристаллитов (зерен) в облученных быстрыми нейтронами поликристаллических CVD-алмазах. Интенсивности максимумов БФЛ 566 и 580 нм коррелируют, что может свидетельствовать о сходной природе обоих центров.

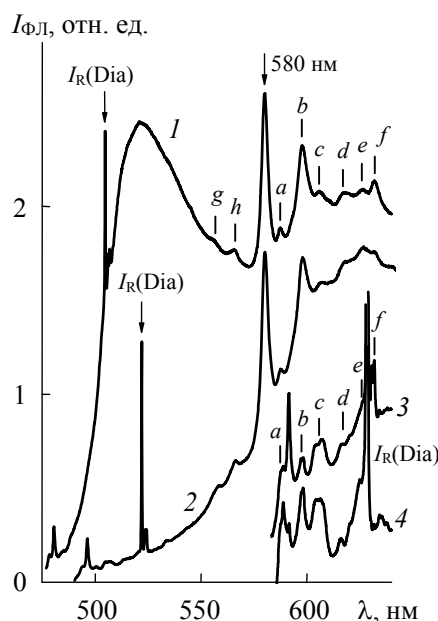


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции CVD-алмазов, облученных нейтронами флюенсами $2 \cdot 10^{19}$ (1) и $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ (2) и отожженных при 1680°C ; спектры КР CVD-алмаза, облученного нейтронами флюенсом $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при 1375 (3) и 1555°C (4); точка 0 см^{-1} на спектрах 3 и 4 совмещена с положением БФЛ центра Н19 на спектрах 1 и 2; $\lambda_{\text{возб}} = 473$ (1) и 488 нм (2—4)

О природе центра Н19 в алмазах. Оптический центр Н19 (БФЛ 580 нм) наблюдается только после высокотемпературного отжига и только в алмазах, облученных легкими частицами — изотопами водорода, нейтронами, но с высокими дозами. При облучении легкими частицами сравнительно меньше вклад в радиационное повреждение вторичных актов столкновений с участием выбитых атомов углерода, больше доля точечных дефектов, происходит меньше каскадов столкновений, приводящих к формированию областей разупорядочения. Это позволяет предположить образование центра Н19 в процессе реакций простых точечных дефектов. Темп таких реакций сверхлинейно зависит от концентрации исходных дефектов, поэтому центр Н19 наблюдается только при высоких дозах облучения. Как известно [10], для образования сложных дефектов в алмазе требуются высокие температуры отжига. Один из каналов отжига вакансий в алмазе — образование многовакансионных комплексов, начиная с дивакансии. Термически активированная диффузия вакансий в алмазе может приводить к появлению цепочек вакансий различной длины, а также к образованию вакансионных петель.

На образование центра Н19 не оказывают влияния содержание и форма примесей азота и кремния, а также содержание исходного или имплантированного водорода, поскольку характеристики центра не зависят от имплантированного изотопа водорода. Кроме того, он наблюдается в нейтронно-облученных кристаллах, в том числе природных алмазах. Температурная и деформационная мягкости центра Н19 указывают на его вакансионное происхождение. Это позволяет предположить, что оптический центр Н19 является сложным собственным вакансионным дефектом. Синхронно с ростом интенсивности полосы 580 нм в спектрах ФЛ в спектрах КР облученных быстрыми нейтронами алмазов возрастает интенсивность пиков при 335 , 1385 и 1412 см^{-1} (рис. 4), что может свидетельствовать о вхождении групп $\text{C}=\text{C}$ в состав центра Н19.

Для выяснения деталей строения и симметрии оптического центра Н19 в радиационно-модифицированных алмазах следует дополнительно привлечь низкотемпературные пьезоспектроскопические измерения спектров ФЛ, а также измерения анизотропии сигналов электронного спинового резонанса многовакансионных центров [43].

Закключение. В спектрах фотолуминесценции отожженных при высоких температурах природных и CVD-алмазов, облученных быстрыми нейтронами или имплантированных изотопами водорода, присутствуют бесфононная линия 580 нм и структурное фононное крыло (оптический центр Н19). Амплитуда и характер поведения данной полосы при отжигах не коррелируют ни с концентрацией и

формой вхождения азота и кремния в исследуемые алмазы, ни с содержанием исходного или имплантированного водорода/дейтерия. Энергия активации формирования центра Н19 ≥ 1.7 эВ. По данным температурной зависимости спектров фотолюминесценции и влияния локальных механических напряжений на форму пика с бесфоновой линией 580 нм определены деформационная и температурная мягкости для центра Н19. Предложена вероятная интерпретация особенностей на фоновом крыле центра Н19. Обсуждается взаимосвязь центра Н19 и сопутствующих максимумов при 558 и 566 нм. Полученные данные позволяют утверждать, что оптический центр Н19 в радиационно-модифицированных и отожженных при высокой температуре алмазах является сложным собственным вакансионным дефектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-72-00076).

- [1] A. Sipahigil, R. E. Evans, D. D. Sukachev, M. J. Burek, J. Borregaard, M. K. Bhaskar, C. T. Nguyen, J. L. Pacheco, H. A. Atikian, C. Meuwly, R. M. Camacho, F. Jelezko, E. Bielejec, H. Park, M. Lončar, M. D. Lukin. *Science*, **354**, N 6314 (2016) 847—850
- [2] S. Johnson, P. R. Dolan, J. M. Smith. *Prog. Quant. Electron.*, **55** (2017) 129—165
- [3] E. Ekimov, M. V. Kondrin, V. S. Krivobok, A. A. Khomich, I. I. Vlasov, R. A. Khmel'nitskiy, T. Iwasaki, M. Hatano. *Diam. Relat. Mater.*, **93** (2019) 75—83
- [4] T. Lühmann, N. Raatz, R. John, M. Lesik, J. Rödiger, M. Portail, D. Wildanger, F. Kleißler, K. Nordlund, A. Zaitsev, J.-F. Roch, A. Tallaïre, J. Meijer, S. Pezzagna. *J. Phys. D*, **51**, N 48 (2018) 483002
- [5] B. Dischler. *Handbook of Spectral Lines in Diamond*. Vol. 1. Tables and Interpretations, New York, Springer (2012) 14—64
- [6] А. В. Хомич, Р. А. Хмельницкий, Н. А. Поклонский, Н. М. Лапчук, А. А. Хомич, В. А. Дравин, О. Н. Поклонская, Е. Е. Ашкинази, И. И. Власов, Е. В. Заведеев, В. Г. Ральченко. *Журн. прикл. спектр.*, **79**, № 4 (2012) 615—624 [A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitskiy, N. A. Poklonski, N. M. Lapchuk, A. A. Khomich, V. A. Dravin, O. N. Poklonskaya, E. E. Ashkinazi, I. I. Vlasov, E. V. Zavedeev, V. G. Ralchenko. *J. Appl. Spectr.*, **79**, N 4 (2012) 600—609]
- [7] А. А. Хомич, В. Г. Ральченко, А. В. Хомич, И. И. Власов, Р. А. Хмельницкий, А. Е. Карькин. *Изв. вузов. Хим. химич. технол.*, **56**, № 5 (2013) 27—31
- [8] А. В. Хомич, А. Е. Карькин, В. Г. Ральченко, И. И. Власов, А. А. Хомич, Н. М. Лапчук, О. Н. Поклонская, Р. А. Хмельницкий, А. А. Аверин, А. А. Ширяев. *Матер. 9-й междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом"*, Минск, 20—22 сентября 2011 г., Минск, изд. центр БГУ (2011) 180—182
- [9] C. D. Clark, R. W. Ditchburn, H. B. Dyer. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **234** (1956) 363—381
- [10] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*, Berlin, Springer (2001) 262
- [11] А. А. Хомич, А. А. Аверин, О. Н. Поклонская, А. И. Ковалев, М. В. Козлова, Р. А. Хмельницкий, В. Г. Ральченко, Н. А. Поклонский, А. В. Хомич. *Матер. 12-й междунар. конф. "Взаимодействие излучений с твердым телом"*, Минск, 19—22 сентября 2017 г., Изд. центр БГУ (2017) 75—77
- [12] J. Forneris, P. Traina, D. G. Monticone, G. Amato, L. Boarino, G. Brida, I. P. Degiovanni, E. Enrico, E. Moreva, V. Grilj, N. Skukan, M. Jakšić, M. Genovese, P. Olivero. *Sci. Rep.*, **5** (2015) 15901
- [13] J. Forneris, S. D. Tchernij, A. Tengattini, E. Enrico, V. Grilj, N. Skukan, G. Amato, L. Boarino, M. Jakšić, P. Olivero. *Carbon*, **113** (2017) 76—86
- [14] K. Wang, J. Steeds, Z. Li. *Diam. Relat. Mater.*, **25** (2012) 29—33
- [15] J. W. Steeds. *Nucl. Instrum. Meth. B*, **269** (2011) 1702—1706
- [16] S. V. Nistor, M. Stefan, V. Ralchenko, A. Khomich, D. Schoemaker. *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 8741—8746
- [17] А. В. Хомич, Р. А. Хмельницкий, X. J. Hu, А. А. Хомич, А. Ф. Попович, И. И. Власов, В. А. Дравин, Y. G. Chen, А. Е. Карькин, В. Г. Ральченко. *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 5 (2013) 719—726 [A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitskii, X. J. Hu, А. А. Khomich, А. F. Popovich, I. I. Vlasov, V. A. Dravin, Y. G. Chen, А. Е. Karkin, V. G. Ralchenko. *J. Appl. Spectr.*, **80** (2013) 707—714]
- [18] A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Sedov, A. Khomich, I. Vlasov, A. Khomich, N. Trofimov, V. Krivobok, S. Nikolaev, R. Khmel'nitskii, V. Saraykin. *Phys. Status Solidi A*, **212** (2015) 2525—2532

- [19] A. V. Khomich, V. G. Ralchenko, A. V. Vlasov, R. A. Khmel'nitskiy, I. I. Vlasov, V. I. Konov. *Diam. Rel. Mater.*, **10** (2001) 546—551
- [20] A. A. Гиппиус, А. М. Зайцев, В. С. Вавилов. *ФТП*, **16** (1982) 404—411 [A. A. Gippius, A. M. Zaitsev, V. S. Vavilov. *Sov. Phys. Semicond.*, **16** (1982) 256—261]
- [21] A. A. Gippius, R. A. Khmel'nitskiy, V. A. Dravin, A. V. Khomich. *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 538—541
- [22] K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, M. Nesladek. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12** (2000) 189—199
- [23] R. U. A. Khan, P. M. Martineau, B. L. Cann, M. E. Newton, D. J. Twitchen. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 364214
- [24] S. Onoda, K. Tatsumi, M. Haruyama, T. Teraji, J. Isoya, W. Kada, T. Ohshima, O. Hanaizumi. *Phys. Status Solidi A*, **214** (2017) 1700160
- [25] G. Davies, A. T. Collins. *Diam. Relat. Mater.*, **2** (1993) 80—86
- [26] E. Anastassakis. *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 249—258
- [27] I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, E. D. Obratsova, A. A. Smolin, V. I. Konov. *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 1789—1791
- [28] L. Nistor, V. Ralchenko, I. Vlasov, A. Khomich, R. Khmel'nitskiy, P. Potapov, J. Van Landuyt. *Phys. Status Solidi A*, **186** (2001) 207—214
- [29] V. Ralchenko, L. Nistor, E. Pleuler, A. Khomich, I. Vlasov, R. Khmel'nitskii. *Diam. Relat. Mater.*, **12** (2003) 1964—1970
- [30] A. A. Khomich, A. N. Dzeraviah, O. N. Poklonskaya, A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitsky, N. A. Poklonski, V. G. Ralchenko. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1135** (2018) 012019
- [31] K. K. Rebane. *Impurity Spectra of Solids: Elementary Theory of Vibrational Structure*, New York—London, Plenum Press (1970) 45
- [32] V. Hizhnyakov, H. Kaasik, I. Sildos. *Phys. Status Solidi B*, **234** (2002) 644—653
- [33] M. W. Doherty, V. M. Acosta, A. Jarmola, M. S. J. Barson, N. B. Manson, D. Budker, L. C. L. Hollenberg. *Phys. Rev. B*, **90** (2014) 041201(R)
- [34] G. Davies. In: *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*, Ed. R. S. Sussmann, Chichester, Wiley (2009) 3—28
- [35] A. M. Zaitsev. *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 12909—12922
- [36] W. Windl, P. Pavone, K. Karch, O. Schütt, D. Strauch, P. Giannozzi, S. Baroni. *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 3164—3170
- [37] P. Németh, L. A. J. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, P. R. Buseck. *Nat. Commun.*, **5** (2014) 5447
- [38] S. M. Pimenov, A. A. Khomich, I. I. Vlasov, E. V. Zavedeev, A. V. Khomich, B. Neuenschwander, B. Jäggi, V. Romano. *Appl. Phys. A*, **116** (2014) 545—554
- [39] О. Н. Поклонская, С. А. Вырко, А. А. Хомич, А. А. Аверин, А. В. Хомич, Р. А. Хмельницкий, Н. А. Поклонский. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 6 (2014) 879—887 [O. N. Poklonskaya, S. A. Vyrko, A. A. Khomich, A. A. Averin, A. V. Khomich, R. A. Khmel'nitsky, N. A. Poklonski. *J. Appl. Spectr.*, **81**, N 6 (2015) 969—977]
- [40] R. Sandstrom, L. Ke, A. Martin, Z. Wang, M. Kianinia, B. Green, W. Gao, I. Aharonovich. *Opt. Commun.*, **411** (2018) 182—186
- [41] V. D. Tkachev, A. M. Zaitsev, V. V. Tkachev. *Phys. Status Solidi B*, **129** (1985) 129—133
- [42] M. Wang, G. Shi, J. C. C. Yuan, W. Han, Q. Bai. *J. Spectrosc.*, **2018** (2018) 8153941
- [43] Diamond (C), EPR spectra W1 – W44. In: *Impurities and Defects in Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a: Group IV Elements*, Eds. O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Berlin, Springer (2002) 1—22