

4. Формирование регулярной доменной структуры в кристаллах TGS–TGS + CR с профильным распределением примеси / Н. В. Белугина, И. Ф. Кашевич [и др.] // Кристаллография. – 2015. – Т. 60, № 4. – С. 609–615.
5. Fabrication of LiNbO₃ phase gratings by excimer laser ablation through a silica phase mask / Ya-lin Lu, Yan – ging Lu [et al.] // Appl. Phys. Lett.,- 1996.- V.68, 6 May.- P. 2642–2644.

ИНЖЕНЕРИЯ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

А. А. Хомич¹, Р. А. Хмельницкий^{1,2}, М. В. Козлова³, Х.-J. Ну⁴, А. В. Хомич¹

¹⁾ *Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского, 1, 141190 Фрязино, Россия, e-mail: antares-610@yandex.ru*

²⁾ *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп., 53, 117924 Москва, Россия, e-mail: khmelnitskyra@lebedev.ru*

³⁾ *Московский государственный университет, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991 Москва, Россия, e-mail: marija-kozlova@yandex.ru*

⁴⁾ *Zhejiang University of Technology, 18 Chaowang Rd, Xiacheng District Hangzhou, Zhejiang 310014, People's Republic of China, e-mail: huxj@zjut.edu.cn*

Исследованы спектры фотолюминесценции природных алмазов, имплантированных ионами гелия с набором энергий и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в приповерхностном слое алмазов. Показано, что гелий в радиационно-модифицированном алмазе формирует многочисленные дефектные комплексы, проявляющиеся в виде довольно узких линий в спектрах люминесценции и что состав и концентрация этих дефектных центров изменяются при повышении температуры вакуумного отжига образцов. Обнаружено, что наиболее интенсивные линии с максимумами вблизи 536 и 561 нм (HR1 и HR2) имеют различающиеся зависимости от интенсивности возбуждающего излучения, что позволило выделить спектральную форму фононных крыльев полос HR1 и HR2.

Ключевые слова: алмаз; гелий; ионная имплантация; фотолюминесценция; центры окраски.

DEFECT ENGINEERING IN HELIUM IMPLANTED DIAMONDS

A. A. Khomich¹, R. A. Khmelnitsky^{1,2}, M. V. Kozlova³, X.-J. Hu⁴, A. V. Khomich¹

¹⁾ *Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, pl. Vvedenskogo 1, 141190 Fryazino, Russia, e-mail: antares-610@yandex.ru*

²⁾ *Lebedev Physical Institute RAS, Leninskii prospekt 53, 117924 Moscow, Russia, e-mail: khmelnitsky-ra@lebedev.ru*

³⁾ *Moscow State University, Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russia, e-mail: marija-kozlova@yandex.ru*

⁴⁾ *Zhejiang University of Technology, 18 Chaowang Rd, Xiacheng District Hangzhou, Zhejiang 310014, People's Republic of China, e-mail: huxj@zjut.edu.cn*
Corresponding author: A. A. Khomich (antares-610@yandex.ru)

The photoluminescence spectra of natural diamonds implanted with helium ions with a set of energies and doses that ensure uniform radiation damage in the near-surface layer of diamonds are studied. It is shown that helium in radiation-modified diamond forms numerous defect complexes, which appear as rather narrow lines in the luminescence spectra, and that the composition and concentration of these defect centers change with an increase in the vacuum annealing temperature of the samples. It was found that the most intense lines with maxima near 536 and 561 nm (HR1 and HR2) have different dependences on the intensity of the exciting radiation, which made it possible to distinguish the spectral shape of the HR1 and HR2 phonon sidebands.

Key words: diamond; helium; ion implantation; photoluminescence; color centers.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз – кристалл, характеризуемый чрезвычайно прочными межатомными связями. Для него характерны очень малые равновесные параметры растворимости примесей и их коэффициенты диффузии, поэтому использование ионной имплантации как альтернативного метода легирования применительно к алмазу представлялось естественным уже сравнительно давно [1–2]. Высокодозовая ионная имплантация и последующие отжиги обеспечивает фазовый переход 1 рода алмаз-графит. Гелий при энергиях в сотни кэВ как легкий ион, проникающий в алмаз на глубины в сотни нанометров, широко используется для создания алмазных микроструктур для задач микроэлектроники, акустоэлектроники и квантовой электроники. В частности, ионные пучки гелия с высокими флюенсами применяются для формирования проводящих графитизированных межсоединений [3–4]. Применение для этих задач более легкого водорода затруднено из-за его химической активности. Дело в том, что при имплантации ионов изотопов водорода в алмазе наблюдаются блистеринг и островковая графитизация [5].

Интерес к центрам фотолуминесценции, формирующимся в алмазе в результате имплантации гелия, обусловлен также тем, что для формирования наиболее востребованных на сегодняшний день NV-центров применяется облучение алмаза ионами гелия или водорода. При этом предполагалось, что ионы гелия химически инертны и не изменяют ощутимо фотофизические свойства алмазов, создавая при этом на порядок больше вакансий, чем ионы H^+ [6]. Однако и гелий в алмазе оказался химически активным. Впервые это было показано в [7–8], где в спектрах катодолуминесценции имплантированных ионами гелия природных алмазов наблюдались узкие интенсивные линии с максимумами вблизи 536 и 561 нм (HR1 и HR2- от Helium Related). Исследования [8] показали, что кристаллическое поле в решётке алмаза настолько сильно, что даже атомы благородных газов при встраивании в решётку алмаза, теряют свою химическую инертность и образуют ковалентно-связанные дефекты с окружающими атомами, формируя оптически активные центры. Вступление атома инертного газа в химическую связь с атомом кристаллической решётки объяснялось проявлением размерного эффекта – влиянием несоответствия размеров ковалентных радиусов атома примеси и атомов кристаллической решётки на параметры и свойства примесно-дефектных центров.

Центры с бесфононными линиями (БФЛ) на 536 и 561 нм (HR1 и HR2) с низким значением фактора Хуанга-Риса также наблюдались в спектрах электролюминесценции [9] и фотолуминесценции [10–11] осажденных из газовой фазы (chemical vapor deposited – CVD) алмазов, имплантированных ионами гелия. Однако интенсивность

полос в спектрах люминесценции была невысокой, поскольку ионная имплантация выполнялась с фиксированными энергиями (от 1.0 до 1.8 МэВ) и, следовательно, источником люминесценции была узкая область в объеме алмазов. Кроме того, CVD алмазы содержали примесь одиночного азота в состоянии замещения (центры NV, вызывающие интенсивную фотолюминесценцию примерно в том же спектральном диапазоне – БФЛ на 575 нм), что также затрудняло анализ спектров в области полос HR1 и HR2. В [10–11] было подтверждено, что полосы HR1 и HR2 обусловлены гелийсодержащими центрами в алмазах, определены оптимальные дозы имплантации гелия и температуры последующего отжига, а также исследованы спектры возбуждения люминесценции, однако неоптимальные условия ионной имплантации в [9–11] не позволили получить новые данные о строении гелийсодержащих центров в алмазе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерения проводились на образцах природного алмаза типа 2a (беспримесных), имплантированных ионами гелия в полиэнергетическом режиме [12]. Было выполнено десять циклов имплантаций с набором энергий (от 24 до 350 кэВ) и доз, обеспечивающих однородное радиационное повреждение в слое толщиной 670 нм с суммарной дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что соответствовало расчетная концентрация вакансий на уровне $(3\text{--}4) \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ по всей области радиационного повреждения. Далее образцы отжигали в печи с графитовыми стенками по 60 мин при каждой температуре в вакууме 10^{-5} Торр. Спектры фотолюминесценции с возбуждением на длинах волн 473 и 488 нм измерялись при комнатной температуре с помощью спектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon, Франция) в конфокальной конфигурации со спектральным разрешением 0.5 см^{-1} и пространственным разрешением $\sim 1 \text{ мкм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а представлены трансформации спектров фотолюминесценции алмаза, имплантированного ионами гелия в полиэнергетическом режиме. Все спектры нормированы по интенсивности алмазной полосы в спектрах комбинационного рассеяния света.

Максимальная интенсивность БФЛ HR1 и HR2 (относительно алмазной линии в спектрах комбинационного рассеяния) наблюдалась после отжига при температуре 950°C , как и в работах [7–8]. Помимо БФЛ HR1 и HR2 в спектрах фотолюминесценции природного алмаза типа Па (беспримесного) после отжигов в диапазоне $600\text{--}900^\circ\text{C}$ присутствует по меньшей мере две серии слабоинтенсивных узких полос фотолюминесценции, имеющих близкие по форме зависимости их интенсивностей в зависимости от температуры отжига. Многочисленность полос на рис. 1, б не удивительна, поскольку это характерно для оптических спектров алмазов с довольно высоким уровнем радиационного повреждения [13–14]. Как и в [8], такое обилие близко расположенных полос в спектрах фотолюминесценции мы связываем с малыми размерами гелия, которые могут позволить ему диффундировать в сверхплотной радиационно-разупорядоченной алмазной решетке, создавая различные примесно-дефектные фотоактивные комплексы, в том числе включающие в свою структуру атомы азота [7–8]. Помимо полос, обусловленных гелийсодержащими центрами в спектрах фотолюминесценции (рис. 1) также присутствовали полосы радиационного центра 3Н с бесфононной линией (БФЛ) на 503.4 нм – спаренные междоузлия [15], а после отжига выше 1000°C – примесного центра НЗ с БФЛ на 503.2 нм – спаренный азот с вакансией [15].

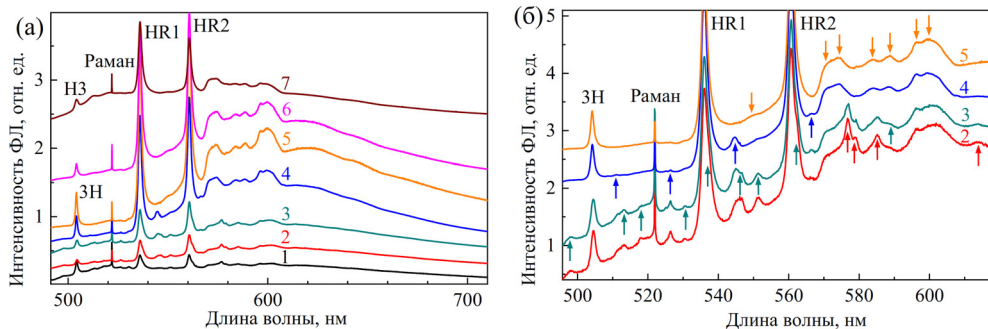


Рисунок 1. Трансформация спектров фотолюминесценции алмаза, имплантированного ионами гелия с суммарной дозой $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в процессе изохронных отжига в вакууме при: (1) 625, (2) 725, (3) 775, (4) 875, (5) 950, (6) 975 и (7) 1040 °С. На (б) стрелками обозначены три группы полос, имеющих близкие по форме зависимости их интенсивностей в зависимости от температуры отжига. Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 488 нм и смещены по вертикали для ясности представления

После отжига при температуре 950 °С одновременно с погасанием полосы 3H в спектрах люминесценции имплантированных гелием алмазов гаснут узкие полосы, обозначенные на рис. 1, б стрелками зеленого и фиолетового цвета. Судя по температуре отжига, эти две серии полос могут быть обусловлены комплексами гелия и междоузлий.

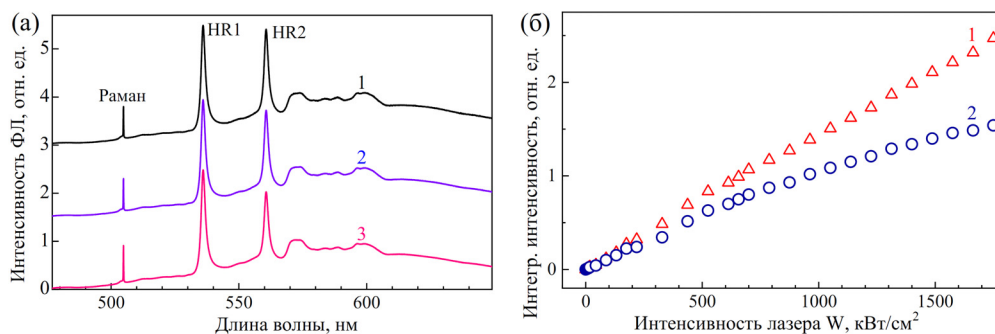


Рисунок 2. (а) Спектры фотолюминесценции имплантированного гелием и отожжённого при 1040 °С природного алмаза, измеренные при различных мощностях лазера: (1) 450, (2) 1150 и (3) 1750 кВт/см². Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 473 нм и смещены по вертикали для ясности представления. (б) Зависимость интегральных интенсивностей фотолюминесценции бесфонных линий для HR1 (1) и HR2 (2) от интенсивности лазерного излучения W_{ex}

Структура полос, наблюдающихся после отжига при температуре выше 900–950 °С в спектрах люминесценции имплантированных гелием алмазов [1–2, 8–10, 15] в целом подобна, однако соотношение амплитуд БФЛ HR1 и HR2 чувствительно к условиям имплантации и условиям возбуждения люминесценции. Воспользовавшись тем, что фотолюминесценция БФЛ HR1 и HR2 демонстрирует различающиеся зависимости от интенсивности возбуждающего излучения (рис. 2, б), мы смогли выделить спектральную форму фоновых крыльев БФЛ HR1 и HR2 (рис. 3, б).

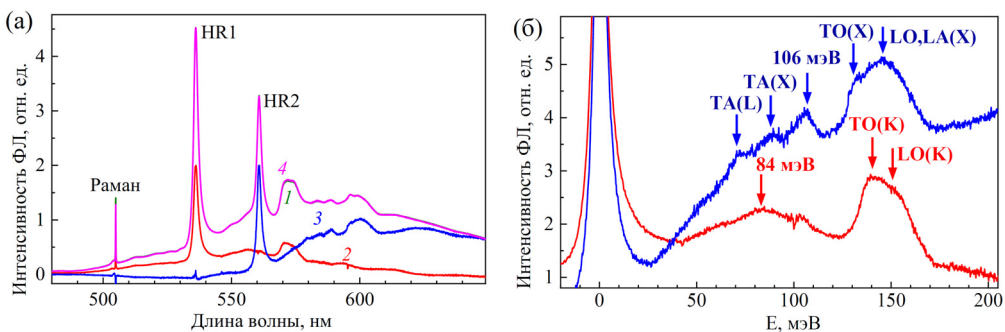


Рисунок 3. (а) Спектры фотолюминесценции имплантированного гелием и отожжённого при 1040 °С природного алмаза (1); нормированные по амплитуде компоненты, соответствующие БФЛ HR1 (2) и HR2 (3); сумма $2.27 \times$ компоненту HR1 + $1.15 \times$ компоненту HR2 (4). (б) Вероятная интерпретация особенностей на фоновом крыле БФЛ HR1 (красный спектр) и БФЛ HR2 (синий спектр). Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на длине волны 473 нм

Как видно из рис. 3, а, совпадение исходного спектра (1) с суммой обоих компонент (4) практически идеальное. На рис. 3, б приведена вероятная интерпретация спектральных особенностей обеих компонент, которые преимущественно взаимодействуют с разными фононами алмазной решётки – центр HR1 с фононами, относящимися к точке X ($\langle 100 \rangle$), а центр HR2 с фононами, относящимися к точке К ($\langle 110 \rangle$). В спектрах на рис. 3, б отсутствуют особенности вблизи 40–45 мэВ, характерные в алмазе для центров, содержащих в своей структуре вакансию. Заметим, что ранее особенность, соответствующую TO(K) в спектре полосы HR1 (рис. 3, б) относили к полосе HR2, и, на основании энергетического зазора в 43 мэВ [15] предполагали, что в состав гелиевого центра входит вакансия [3]. Наши данные по спектральной форме HR1 и HR2, их термостабильности [16] и зависимости от механических напряжений свидетельствуют в пользу того, что БФЛ HR1 и HR2 относятся к двум различным гелийсодержащим центрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гелий при ионной имплантации и последующем отжиге формирует в кристаллах алмаза оптически активные центры, проявляющиеся в спектрах фотолюминесценции в диапазоне 500–600 нм узкими линиями с низким значением фактора Хуанга-Риса. Для получения интенсивных линий люминесценции необходимы относительно высокие дозы, полиэнергетический режим имплантации и оптимальная (950–1000 °С) температуры последующего отжига. Обнаружено, что фотолюминесценция БФЛ HR1 и HR2 имеют различающиеся зависимости от интенсивности возбуждающего излучения, что впервые позволило выделить спектральную форму фоновых крыльев БФЛ HR1 и HR2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Engineering single photon emitters by ion implantation in diamond / B. Naydenov [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – P. 181109.
2. CVD diamond for spintronics / M.L. Markham [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 2011. – Vol. 20, № 2. – P. 134–139.
3. Formation and characterization of graphitized layers in ion-implanted diamond / A.A. Gippius [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 1999. – Vol. 8, № 8–9. – P. 1631–1634.
4. Fabrication and electrical characterization of three-dimensional graphitic microchannels in single crystal diamond / F. Picollo [et al.] // *New J. Phys.* – 2012. – Vol. 14. – P. 053011.
5. Diamond–graphite transformation induced by light ions implantation / A.A. Gippius [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 2003. – Vol. 12, № 3–7. – P. 538–541.
6. Helium ion microscope generated nitrogen-vacancy centres in type Ib diamond / D. McCloskey [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2014. – Vol. 104. – P. 031109.
7. Defects production and interaction in ion-implanted diamond / A.A. Gippius [et al.] // *Physica B+C.* – 1983. – Vol. 116 № 1–3. – P. 187–194.
8. Tkachev V.D. Chemical activity of noble gases in diamond / V.D. Tkachev, A. M. Zaitsev, V. V. Tkachev // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1985. – Vol. 129. – P. 129–133.
9. Electrical stimulation of non-classical photon emission from diamond color centers by means of sub-superficial graphitic electrodes / J. Forneris [et al.] // *Scientific Reports.* – 2015. – Vol. 5. – P. 15901.
10. Creation and characterization of He-related color centers in diamond / J. Forneris [et al.] // *Journal of Luminescence.* – 2016. – Vol. 179. – P. 59–63.
11. Photo-physical properties of He-related color centers in diamond / G. Prestopino [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2017. – Vol. 111. – P. 111105.
12. Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond / R.A. Khmel'nitsky [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2013. – Vol. 304. – P. 5–10.
13. Poklonskaya O.N. Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions / O.N. Poklonskaya, A.A. Khomich // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2013. – Vol. 80, № 5. – P. 715–720.
14. Raman scattering in natural diamond crystals implanted with high-energy ions and irradiated with fast neutrons / O.N. Poklonskaya [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 81, № 6. – P. 969–977.
15. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook* / A.M. Zaitsev. – Berlin: Springer, 2001. – 502 p.
16. Study of color centers in radiation-modified diamonds / M.V. Kozlova [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2021. – Vol. 2103. – P. 012223.