

УДК 535.232.14; 548.4

Казючиц Н. М., Казючиц В. Н., Русецкий М. С., Королик О. В., Дубинина А. А.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА НРНТ АЛМАЗАХ

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Распределение центров излучательной рекомбинации после отжига облученных высокоэнергетическими ионами алмазов формируется под действием двух процессов: (i) стимулированной ионным облучением ускоренной агрегации азота, (ii) релаксацией упругих напряжений при пластической деформации алмаза в течение отжига

Использование алмазов в качестве сцинтилляторов подразумевает возможность возбуждения излучающих центров ионизирующими частицами (электронами, ионами, гамма-квантами) и создания преимущественно таких центров в алмазе. «Строительным материалом» для большинства центров излучательной рекомбинации в алмазах являются собственные дефекты структуры и примесные атомы азота [1]. В качестве инструментов, формирующих доминирующие центры излучательной рекомбинации, обычно используют радиационное воздействие в сочетании с термообработкой. Синтетические алмазы с относительно небольшой долей агрегированного азота допускают больше возможных вариаций при создании доминирующих излучающих центров. Примесь азота в них находится в форме одиночных атомов замещения. Одиночные атомы азота не являются оптически активными. Но оптическую активность проявляют агрегированный азот в комплексе с вакансией углерода. Скорость агрегации азота возрастает в присутствии вакансий, созданных предварительным облучением алмазов быстрыми электронами [2]. Облучение алмазов ионами обычно не применялось для этих целей из-за приповерхностного воздействия.

Цель работы – создать центры излучательной рекомбинации в алмазе ионным облучением с энергией ионов около одного МэВ/нуклон. Ожидаемая глубина радиационного воздействия составляет в этом случае около 10 мкм.

В экспериментах использовали полированные пластины синтетического НРНТ алмаза Ib типа толщиной около 500 мкм с ориентацией поверхности (100), которые облучали ионами Хе с энергией 167 МэВ в диапазоне флюенсов от $1.0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $8.15 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Температура образцов при облучении не превышала 30 °С. Облученные пластины отжигали в диапазоне температур 250 – 1450 °С в смеси аргона и водорода в течение 30 минут при каждой температуре. Перед измерениями спектров ФЛ отожженные пластины очищали от графита в кипящем растворе дихромата калия в серной кислоте.

Измерения спектров ФЛ вдоль траектории ионов Хе были выполнены микрорамановским спектрометром Nanofinder HE (LOTIS TII Japan-Belarus) при сканировании сфокусированным возбуждающим излучением поперечного сечения облученной алмазной пластины [3]. Спектральное разрешение спектрометра составляло 2.3 см^{-1} . Шаг сканирования – около 1 мкм. Для возбуждения ФЛ использовали лазер с длиной волны 355 нм мощностью 4 мВт. Диаметр сфокусированного лазерного излучения составлял около 1 мкм.

Измерения были выполнены в трех областях пластины: в кубическом секторе роста в центре пластины – бесцветная область, в октаэдрическом секторе роста на периферии пластины – желтая область, в октаэдрическом секторе роста граничащим с кубическим сектором в центре пластины – люминесцирующая область. Структура спектров ФЛ после облучения ионами Хе приведена для этих областей пластины на рисунке 1 для комнатной температуры и для температуры жидкого азота. В бесцветной области пластины алмаза доминировали наведенные облучением центры ФЛ 389 нм, ND1, TR12, 3H, NV⁰, GR1 [1, 2, 4]. После охлаждения пластины до температуры жидкого азота в спектрах появилась линия при 454 нм. Атомная структура соответствующего центра пока не установлена. Но, так как центр 454 нм наблюдали только в облученном ионами слое, то его следует связать с радиационными по-

вреждениями. За ФЛ при 389 нм ответственны центры, содержащие междуузельный азот. Центр ND1 с бесфононной линией при 393 нм сформирован первичными радиационными дефектами – вакансиями в отрицательном зарядовом состоянии [4]. Центр TR12 с бесфононной линией при 470 нм приписывают радиационному дефекту с междуузельными атомами углерода. Линия ФЛ при 503.5 нм соответствует радиационному 3Н-центру, в состав которого также входят собственные междуузлия. Линия 575 нм – NV⁰-центр соответствует комплексу азот-вакансия в нейтральном зарядовом состоянии. GR1-центр с бесфононной линией при 741 нм образован вакансиями в нейтральном зарядовом состоянии.

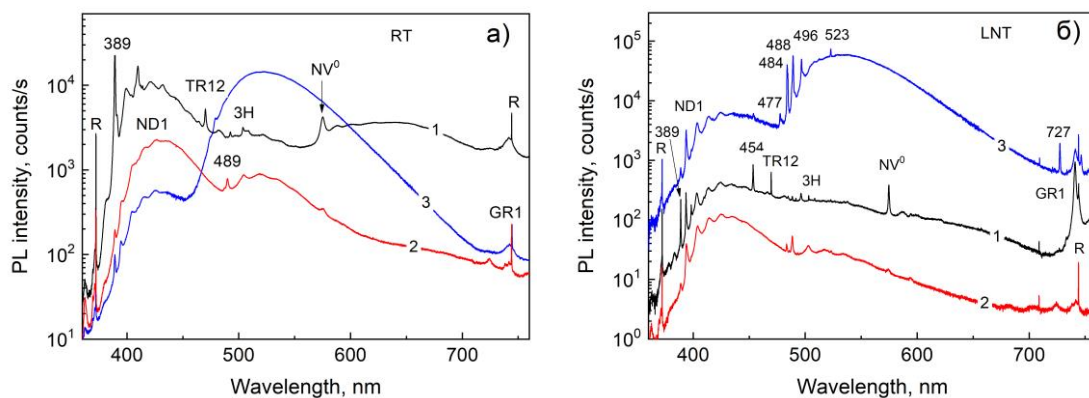


Рисунок 1 – Структура спектров ФЛ в алмазе, облученном ионами Хе флюенсом $F = 6.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$: (а) – при комнатной температуре, (б) – при температуре жидкого азота; кривые 1, 2, 3 – бесцветная, желтая, люминесцирующая области кристалла, соответственно

В облученной желтой области пластины доминировали центры ФЛ при 393 нм (ND1-центр) и при 489 нм. При температуре жидкого азота в спектрах ФЛ появилась связанная с никелем линия при 484 нм. Центры 389 нм и NV⁰ слабо выражены, а центры TR12, 3Н, и GR1 практически отсутствовали в спектрах ФЛ желтой области. Излучение центров ND1 и 489 нм наблюдали только в облученном ионами Хе слое. Увеличение интенсивности ФЛ центра 489 нм с содержанием азота и его формирование непосредственно при облучении позволили связать его с азотсодержащим первичным радиационным дефектом, возможно, отрицательно заряженным.

В люминесцирующей области пластины структура спектров образована доминирующим излучением ND1-центра, слабым излучением центра 389 нм и никелевого дуплета 417 нм и 418 нм, зеленым излучением никельсодержащих центров, образующих S2 и S3 серии линий при 477 нм, 484 нм, 488 нм, 496 нм, 523 нм, инфракрасным излучением никелевого центра с линией при 727 нм [1] и слабым излучением GR1-центра.

Преобразования спектров ФЛ с отжигом приведены на рисунке 2а для бесцветной области пластины. Связанные с собственными междуузельными дефектами центры при 503.5 нм (3Н) и при 470 нм (TR12) исчезли после отжига при температурах 750 °С и 950 °С, соответственно. Интенсивность междуузельного азотного центра при 389 нм существенно уменьшилась лишь после отжига при температуре 1450 °С. Центры ND1 и GR1, связанные с одиночными вакансиями, практически полностью отождились при температуре 750 °С. Синхронно с отжигом вакансий увеличивалась интенсивность ФЛ центров NV⁰ и NV⁻, содержащих один атом азота и одну вакансию. Зарождение НЗ центров при 503.2 нм, связанных с простейшими агрегатами азота и состоящих из вакансии и двух атомов азота в узлах, стало заметным начиная с температуры 950 °С. Дальнейшее повышение температуры отжига сопровождалось быстрым ростом интенсивности ФЛ всех азот-вакансионных центров.

Распределение интенсивности основных центров ФЛ с глубиной после отжига при температуре 1450 °С показаны на рисунке 2б. Видно, что эффективность образования всех центров ФЛ выше в облученном ионами слое алмаза, чем в необлученном. Из этого следует, что ионное облучение ускоряет (стимулирует) образование центров излучательной рекомбинации. Глубокие хвосты распределения интенсивности большинства центров ФЛ за проек-

тивным пробегом ионов Хе могут быть следствием диффузии созданных облучением вакансий/междоузлий углерода и/или пластической деформации алмаза в течение отжига. Принимая во внимание, что вакансии/междоузлия радиационной природы отождились при температуре 750 °С, деформационный механизм генерации вакансий/междоузлий представляется более вероятным. В самом деле, внедрение ионов Хе на значительную глубину вызвало неоднородное расширение кристаллической решетки в облученном слое [3], которое сдерживалось неповрежденной частью пластины. На границе между облученным и неповрежденным алмазом создавались напряжения. При температурах пластической деформации алмаза (более 1000 °С [5]) напряжения релаксировали с образованием дислокаций [6]. Образование дислокаций сопровождалось генерацией вакансий. Атомы азота захватывали подвижные вакансии и формировали азот-вакансионные комплексы.

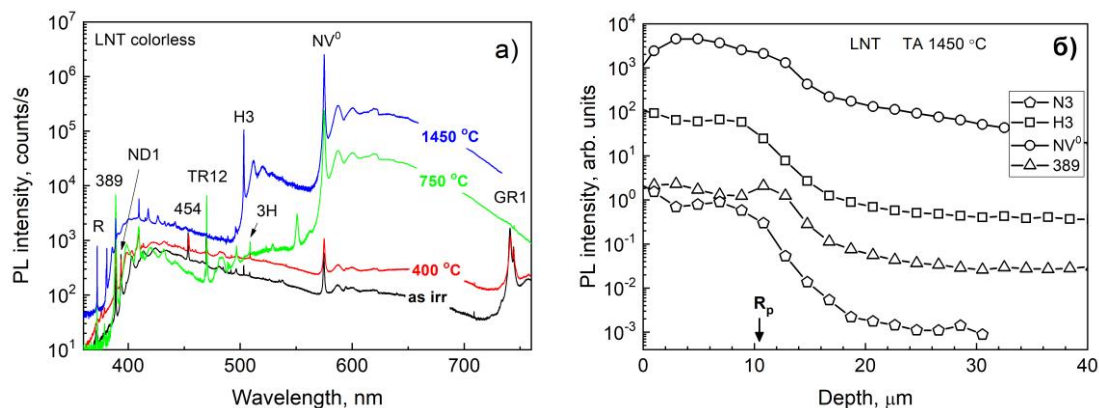


Рисунок 2 – Эволюция спектров ФЛ при отжиге облученных ионами Хе алмазов (а), распределение интенсивности центров ФЛ с глубиной после отжига при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б); флюенс $F = 6.1 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$

Еще одним процессом, сопровождающим отжиг облученных ионами алмазов, была диффузия атомов азота с образованием его агрегатов. Индикатором агрегации азота стало образование H3- и N3-дефектов, состоящих из двух и трех атома азота и вакансии, соответственно. Как видно из рисунка 2б, интенсивность соответствующих центров ФЛ в облученном ионами слое много больше, чем в необлученном. В отличие от необлученных, отжиг облученных ионами алмазов сопровождался пластической деформацией и генерацией большого количества вакансий/междоузлий. Известно, что созданные предварительным электронным облучением вакансии [2] в алмазах ускоряли агрегацию азота. По-видимому, созданные пластической деформацией вакансии/междоузлия также ускоряли агрегацию азота.

Список литературы

1. Optical properties of diamonds: a data handbook. A. M. Zaitsev // Springer – 2001. – 502p.
2. Collins A. T. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1980. – Vol. 13. – №. 14. – P. 2641.
3. Kazuchits N. M. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions / N. M. Kazuchits, O. V. Korolik, M. S. Rusetsky, V. N. Kazuchits, N. S. Kirilkin, V. A. Skuratov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Vol. 472. – P. 19–23.
4. Kazuchits N. M. Luminescence of negatively charged single vacancies in diamond: ND1 center / N. M. Kazuchits, V. N. Kazuchits, M. S. Rusetsky, A. V. Mazanik, V. A. Skuratov, K. S. Moe, A. M Zaitsev // Diamond and Related Materials. – 2022. – Vol. 121. – P. 108741.
5. Weidner D. J., Wang Y., Vaughan M. T. Strength of diamond // Science. – 1994. – Vol. 266. – №. 5184. – P. 419-422.
6. Brookes E. J. A study of plastic deformation profiles of impressions in diamond / E. J. Brookes, J. D. Comins, R. D. Daniel, R. M. Erasmus // Diamond and related Materials. – 2000. – Vol. 9. – №. 3-6. – P. 1115-1119.