

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В ОБЛУЧЁННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА АЛМАЗАХ

Н. М. Казючиц¹, В. Н. Казючиц¹, А. В. Колейчик¹, О. В. Королик¹,
М. С. Русецкий¹, В. А. Скуратов²

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: kazuchits@bsu.by

²⁾ Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия
e-mail: skuratov@jinr.ru

Распределения по глубине интенсивности, спектрального положения и ширины линий комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) были измерены в НРНТ алмазах, облученных ионами Хе с энергией 167 МэВ. Эти распределения коррелировали с рассчитанным распределением первичных вакансий углерода. Распределения как сдвига основной линии КРС, так и ширины линий ФЛ отражали распределения механических напряжений в разбухшей от радиационных повреждений решетке алмаза. Определены коэффициенты преобразования ширины бесфононных линий ФЛ в величину механических напряжений в облученных ионами ксенона алмазах.

Ключевые слова: алмаз; имплантация ионов ксенона, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция.

STRESS DISTRIBUTION IN DIAMONDS IRRADIATED BY XENON IONS

N. M. Kazuchits¹, V. N. Kazuchits¹, A. V. Kolehichik¹, O. V. Korolik¹,
M. S. Rusetsky¹, V. A. Skuratov²

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,

²⁾ Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6, 141980 Dubna, Russia
Corresponding author: N. M. Kazuchits (kazuchits@bsu.by)

The depth distributions of intensity, spectral positions, and FWHM of Raman and PL lines were measure in HPNT diamonds irradiated with Xe ions with an energy of 167 MeV. These distributions correlated with the calculated distribution of primary carbon vacancies. Both distributions, the shift of the Raman line and the FWHM of the PL lines, reflected the distributions of mechanical stress in the diamond lattice, swollen from radiation damage. The conversion coefficients FWHM of zero-phonon PL lines into mechanical stress values in diamonds irradiated with xenon ions have been determined.

Key words: diamond; implantation with xenon ions; Raman; photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

Для исследования распределения дефектов и связанных с ними механических напряжений в облученных ионами ксенона алмазах мы использовали методы КРС и ФЛ. Совмещенные со сканирующим конфокальным микроскопом, эти методы, наряду с высокой чувствительностью, имели субмикронное пространственное разрешение. Кроме этого, КРС в углеродных материалах очень чувствительно к фазовому

составу [1], а наведенные облучением излучающие центры от дефектов легко различимы в спектрах ФЛ [2], что удобно при регистрации их распределения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Имплантацию ионов ксенона с энергией 167 МэВ проводили по описанной ранее [3] методике, используя циклотрон ИЦ-100. Мишенью служили ориентированные вдоль плоскости (100) пластины монокристаллического алмаза типа Ib, выращенного НРНТ методом. Концентрация примесей азота в желтой и бесцветной частях пластин составляла около 150 ppm и несколько ppm, соответственно. Исследования были выполнены для флюенсов $6.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $1.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Спектры КРС/ФЛ регистрировали в диапазоне рамановских сдвигов частоты $50 - 16500 \text{ см}^{-1}$ спектрометром Nanofinder HE, совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрацию спектров выполняли пошагово вдоль траектории ионов, перемещая поперечное сечение алмазных пластин относительно возбуждающего излучения. Шаг перемещения составлял около 1 мкм. Для возбуждения КРС/ФЛ использовали лазерное излучение с длинами волн 355 нм и 532 нм. Рассчитанные поперечные размеры сфокусированного возбуждающего излучения составляли 1–2 мкм (в зависимости от использованного возбуждения и числовой апертуры объектива), а размеры вдоль оси возбуждения были в 2–4 раза больше. Объектив с апертурой 0.45 использовали при регистрации обзорных спектров ФЛ, а объектив с апертурой 0.95 – для прецизионной регистрации спектров КРС. Спектральное разрешение спектрометра составляло 2.3 см^{-1} и 0.25 см^{-1} при обзорной и прецизионной регистрации спектров, соответственно. Образцы при измерениях КРС находились при комнатной температуре, а при измерении ФЛ – при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределения сигналов КРС/ФЛ были измерены в кубических секторах роста алмазной пластины с пониженным, относительно октаэдрических секторов, содержанием примесей азота и никеля. Приведенная на рисунке 1 структура спектров ФЛ была одинаковой во всем облученном ионами слое и не зависела от глубины и флюенса. Менялась только интенсивность ФЛ. Наряду с основной линией КРС при 372 нм (1332 см^{-1}) в структуре спектров ФЛ доминировали наведенные облучением центры 389 нм, *ND1*, 453 нм, *TR12*, *3H*, 508 нм, NV^0 , NV^- , *GRI*. Атомная структура большинства из этих центров хорошо изучена [4, 5]. Бесфоновую линию (БФЛ) ФЛ при 389 нм связывают с азотсодержащим центром междоузельного типа. Центры *ND1* и *GRI* с БФЛ при 393 нм и при 741 нм образованы первичными радиационными дефектами – вакансиями в отрицательном и нейтральном зарядовом состоянии, соответственно. Центр *TR12* с БФЛ при 470 нм приписывают радиационному дефекту, содержащему междоузельные атомы углерода. Линия ФЛ при 503 нм соответствует радиационному *3H*-центру, в состав которого также входят собственные междоузлия. Линии 575 нм и 638 нм соответствуют комплексу азот-вакансия в нейтральном (NV^0 -центр) и отрицательном (NV^- -центр) зарядовом состоянии, соответственно. Атомная структура новых центров ФЛ при 453 нм и 508 нм пока не установлена. Эти центры наблюдали только в облученном ионами слое, что позволило связать их с радиационными повреждениями.

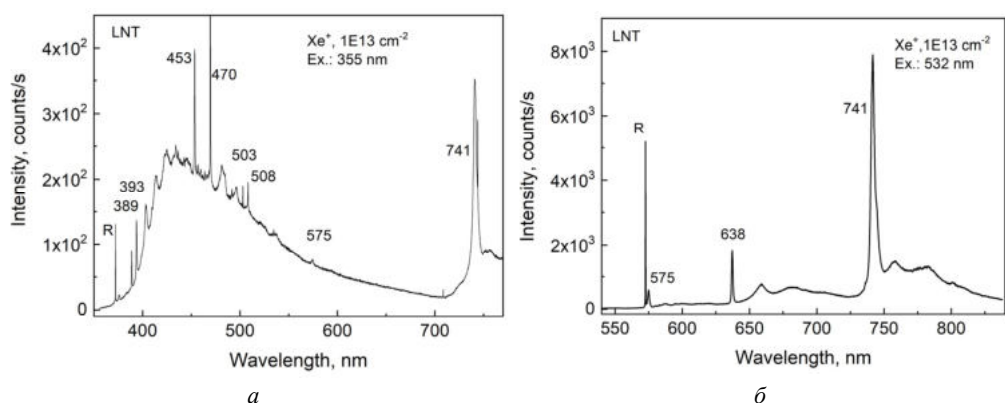


Рис. 1. Структура спектров ФЛ в облученном ионами Хе алмазе:
 а – при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 355 нм;
 б – лазерным излучением с длиной волны 532 нм

Для анализа спектральных параметров использовалась нелинейная минимизация с аппроксимацией линии КРС и ФЛ функцией Лоренца, что позволило определить положение, интенсивность и ширину на половине интенсивности (*full width at half maximum* – *FWHM*) для каждой линии. Распределения этих параметров по глубине для линий КРС и ФЛ приведены на рисунках 2 и 3, соответственно. В облученном слое интенсивность линии 1332 см^{-1} (рисунок 2) монотонно уменьшалась с глубиной до проективного пробега ионов Хе и восстанавливалась к значению до облучения за пробегом. Одновременно с убыванием интенсивности увеличивались низкочастотный сдвиг и *FWHM* этой линии. Изменения интенсивности, сдвига и *FWHM* основной линии КРС в облученном ионами слое хорошо коррелировали с рассчитанным распределением первичных вакансий углерода [3].

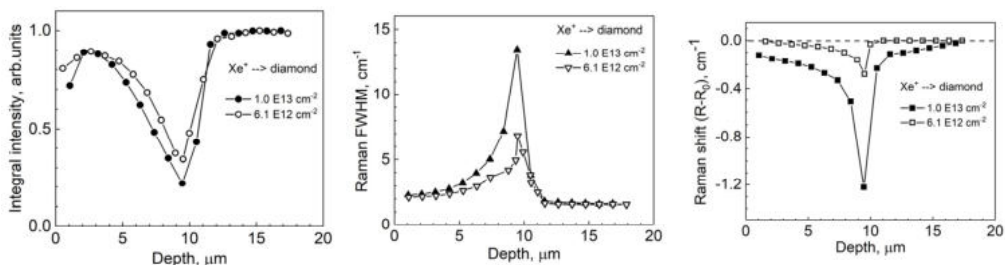


Рис. 2. Распределение по глубине спектральных параметров линии КРС

Уменьшение интенсивности основной линии КРС с глубиной было следствием уменьшения пропускания оптических сигналов и уменьшения времени жизни фоонов, вызванные радиационными повреждениями. Уширение и сдвиг линий КРС отражали неоднородное распределение радиационных повреждений и связанных с ними механических напряжений в облученном ионами слое [3]. Свидетельствующий о расширении кристаллической решетки алмаза низкочастотный сдвиг основной линии КРС линейно связан с механическими напряжениями [1, 6–9]. Используя коэффициент пропорциональности $K_R = 1.08\text{ ГПа/см}^{-1}$ из [7], мы оценили величину на-

пряжений в окрестности максимального дефектообразования, которая составила около 1.3 ГПа для флюенса $1.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Распределение интенсивности БФЛ ФЛ (рисунок 3) монотонно уменьшалось с глубиной синхронно с ростом радиационных повреждений алмаза. Интенсивность ФЛ собственных междоузельных центров убывала с глубиной быстрее, чем интенсивность вакансионных центров, и достигала уровня шумов в окрестности проекционного пробега ионов Хе. Для вакансий на глубине пробега наблюдался провал в распределении интенсивности БФЛ ФЛ. Хвосты распределения вакансий регистрировали на глубине более 12–13 мкм. Подобное распределение интенсивности наблюдалось и для центра 453 нм, атомная структура которого неизвестна. Такое распределение интенсивности БФЛ от собственных междоузельных центров было неожиданным. Ведь из-за низкой энергии миграции ожидалось более глубокое распространение собственных междоузлий (относительно вакансий), что и наблюдали [10] в сверхчистом алмазе, локально облученном электронами.

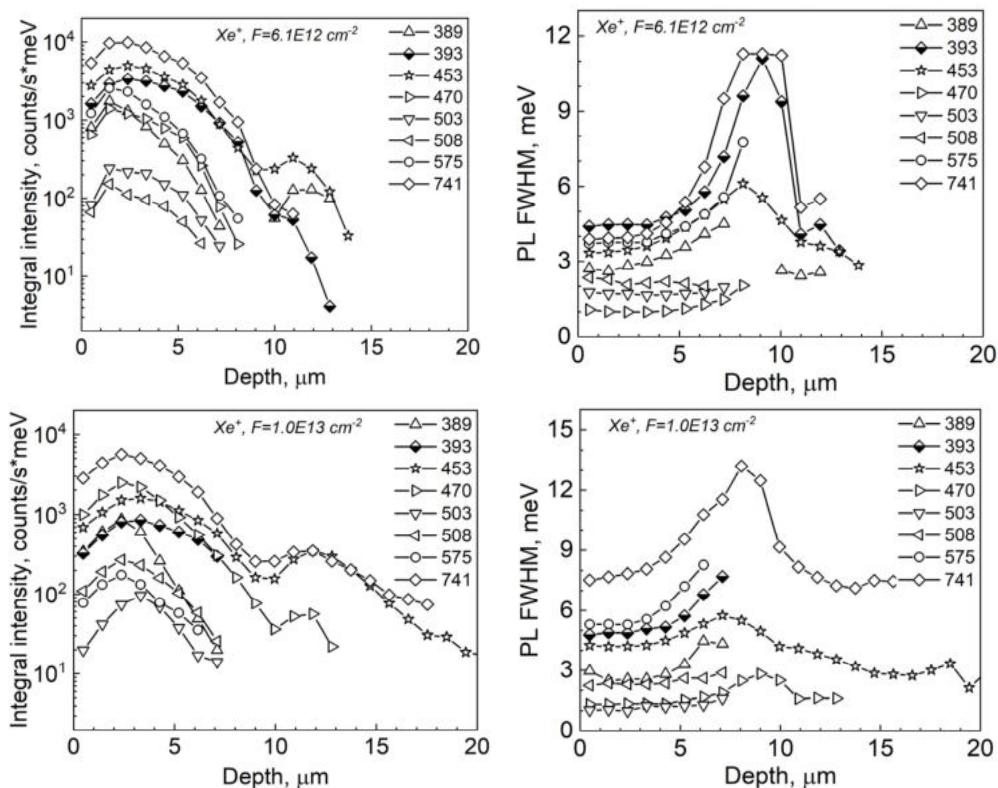


Рис. 3. Распределение по глубине интенсивности и ширины линий ФЛ

В распределениях ширины БФЛ ФЛ вдоль траектории ионов (рисунок 3) легко различимы вакансионные и междоузельные центры. В приповерхностном облученном слое $FWHM$ БФЛ ФЛ для центров междоузельного типа составляла около 2–3 мэВ, а для вакансионных центров — 4–6 мэВ. Ширина БФЛ ФЛ от «мягких» вакансионных центров синхронно увеличивалась с плотностью радиационных повреж-

дений. В частности, $FWHM$ связанных с вакансиями БФЛ ФЛ от $ND1$ - и GRI -центров увеличивалась вдоль траектории ионов до значений 11-13 мэВ в окрестности проективного пробега ионов He . Приращение $FWHM$ БФЛ ФЛ от «жестких» центров, включающих собственные междоузлия, было незначительным. Учитывая вышесказанное можно ожидать, что «новые» линии ФЛ при 453 и 508 нм относятся к центрам вакансионного и междоузельного типа, соответственно.

Уширение некоторых узких БФЛ ФЛ в охлаждённых до температуры жидкого азота алмазах пропорционально напряжениям кристаллической решетки [5]. Однако, применение соответствующих коэффициентов пропорциональности из [5] к экспериментально наблюдаемым БФЛ ФЛ привело к разным значениям напряжений. Для нахождения коэффициентов пересчета, связывающих ширину линий ФЛ с величиной механических напряжений в облученных ионами He алмазах мы построили зависимость между $FWHM$ БФЛ ФЛ и изменением сдвига основной линии КРС. Пример такой зависимости приведен на рисунке 4 для центров $TR12$ и GRI .

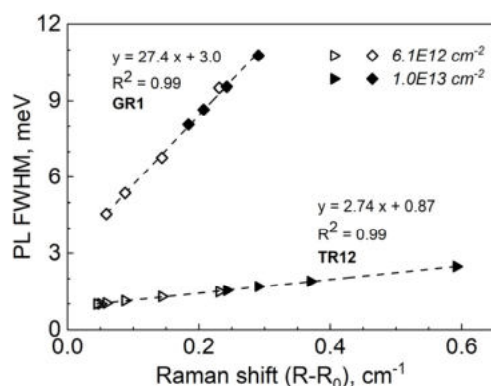


Рис. 4. Зависимость между $FWHM$ линий ФЛ для центров $TR12$ и GRI и изменением сдвига линии КРС

Коэффициенты пересчета, связывающие ширину линий ФЛ при $T = 80$ К с изменением сдвига основной линии КРС (K) и величиной механических напряжений (K_{PL}) в облученных ионами ксенона алмазах

Центр, нм	K , см ⁻¹ /мэВ	K_{PL} , ГПа/мэВ
393 ($ND1$)	0,070	0,075
453	0,12	0,12
470 ($TR12$)	0,36	0,39
503 ($3H$)	0,58	0,63
575 (NV^0)	0,12	0,13
741 (GRI)	0,036	0,039

Котангенс угла наклона линейного участка кривых на рисунке 4 соответствует коэффициенту преобразования $FWHM$ БФЛ конкретного центра ФЛ в значения сдвига спектрального положения основной линии КРС алмаза. А сдвиг основной линии КРС, в свою очередь, прямо пропорционален величине механических напряжений [1, 6–9]. Используя коэффициент пересчета сдвига линии КРС в напряжения из [7], мы рассчитали коэффициенты преобразования $FWHM$ некоторых БФЛ ФЛ в величину механических напряжений. Результаты расчётов приведены в таблице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя методы КРС и ФЛ, были получены распределения интенсивности, спектрального положения и $FWHM$ линий КРС/ФЛ вдоль поперечного сечения пластин НРНТ алмаза после их облучения ионами He с энергией 167 МэВ. Распределения по глубине спектральных параметров основной линии КРС и линий ФЛ от наведенных облучением простых первичных дефектов междоузельного типа и вакансий коррелировало с распределением потерь энергии ионов на взаимодействие с атомами решетки. Распределения сдвига и ширины основной линии КРС и распределения уширения линий ФЛ с глубиной отражали распределение механических напряжений

в разбухшей от радиационных повреждений решетке алмаза. Из зависимостей между *FWHM* линий ФЛ и изменением сдвига основной линии КРС определены коэффициенты преобразования ширины бесфоновых линий ФЛ в величину механических напряжений в облученных ионами ксенона алмазах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Prawer S., Nemanich R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2004. Vol. 362, № 1824. P. 2537–2565.
2. Zaitsev A.M. High energy ion implantation into diamond and cubic boron nitride // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 1991. Vol. 62, № 1. P. 81–98.
3. Kazuchits N.M. et al. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2020. Vol. 472, № December 2019. P. 19–23.
4. Kazuchits N.M. et al. Luminescence of negatively charged single vacancies in diamond: ND1 center // *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 121, № September. P. 108741.
5. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001.
6. Ahmed F. et al. In-situ tensile testing of crystalline diamond coatings using Raman spectroscopy // *Surf. Coatings Technol.* 2009. Vol. 204, № 6–7. P. 1022–1025.
7. Yoshikawa M. et al. Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1989. Vol. 55, № 25. P. 2608–2610.
8. Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M. Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 18, № 2. P. 901–904.
9. Ager J.W., Drory M.D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 48, № 4. P. 2601–2607.
10. Wang K. et al. Annealing and lateral migration of defects in IIa diamond created by near-threshold electron irradiation // *Appl. Phys. Lett.* 2017. Vol. 110, № 15. P. 1–6.

ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕПОЧЕК NV-ЦЕНТРОВ ОБЛУЧЕНИЕМ АЛМАЗОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

Н. М. Казючиц¹, В. Н. Казючиц¹, О. В. Королик¹, М. С. Русецкий¹,
В. А. Скуратов², А. М. Зайцев³

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: kazuchits@bsu.by

²⁾ Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 Дубна, Россия,
e-mail: skuratov@jinr.ru

³⁾ College of Staten Island/CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10314, USA
e-mail: amzaitsev@gmail.com

Треки высокоэнергетических ионов Хе в алмазах были визуализированы с помощью изображений фотолюминесценции NV-центров облученной поверхности и поверхности поперечного сечения образцов. Активация люминесценции NV-центров достигалась отжигом облученных образцов при температуре 850 °С. Треки ионов на облученной поверхности были визуализированы в виде субмикронных точек яркой люминесценции. Поперечное сечение выявило тонкие прерывистые цепочки NV-центров, простирающиеся от облученной поверхности и постепенно трансформирующиеся в более широкие вытянутые области непрерывной люминесценции по