

СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ

А.А. Хомич^{1, 2)}, А.А. Аверин³⁾, О.Н. Поклонская⁴⁾, А.И. Ковалев⁴⁾, М.В. Козлова⁵⁾,
Р.А. Хмельницкий^{1, 6)}, В.Г. Ральченко^{2, 7)}, Н.А. Поклонский⁴⁾, А.В. Хомич^{1, 6)}

¹⁾Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru

²⁾Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, antares-610@yandex.ru

³⁾Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, alx.av@yandex.ru

⁴⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, poklonski@bsu.by

⁵⁾Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

⁶⁾Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский пр. 53, 119991 Москва, Россия, roma@lebedev.ru

⁷⁾Харбинский технологический институт, Харбин, Китай, vg_ralchenko@mail.ru

Исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) центра Н19 (бесфононная линия (БФЛ) на 580 нм), образующегося в результате высокотемпературных вакуумных отжигов ионно-имплантированных или облученных быстрыми нейтронами природных и осажденных из газовой фазы (CVD) алмазов. Показано, что формирование центров Н19 имеет пороговый характер от уровня радиационного повреждения (РП) алмаза. Изучено влияние уровня РП, дефектно-примесного состава алмаза, температуры отжига, упругих напряжений, а также длины волны возбуждения на интенсивность и форму спектральной полосы ФЛ центра Н19.

Введение

Формируемые в объеме алмаза фотоактивные центры (центры окраски) обладают высокой яркостью и стабильностью при комнатной температуре, высокой квантовой эффективностью, короткими излучательными временами жизни и узкими линиями, и являются перспективными для применения в различных областях квантовой фотоники, информатики и сенсорики [1]. На данный момент наиболее подробно изучены центры азот-вакансия (N–V) и кремний-вакансия (Si–V). Перспективы применения алмаза для создания одnofотонных эмиттеров стимулировали изучение ряда новых центров, дающих узкие полосы стабильной при комнатной температуре ФЛ в различных диапазонах видимого и ИК спектра. Так, недавно обнаружен новый перспективный центр окраски германий-вакансия (Ge–V) с бесфононной линией ФЛ на 2.0624 эВ (601 нм) [3-4] и центр Н19 с бесфононной линией ФЛ на 2.137 эВ (580 нм) [5]. Цель данной работы – исследование спектров ФЛ центра Н19 в зависимости от примесно-дефектного состава алмазов, длины волны возбуждения спектров ФЛ, температуры отжига и величины упругих напряжений в радиационно-поврежденных алмазах.

Образцы

Исследованы поликристаллические алмазные пленки, осажденные на Si подложки из газовой фазы (CH₄/H₂) и природные алмазы, облученные быстрыми нейтронами флюенсом от 1·10¹⁸ до 5·10²⁰ см⁻² [6], либо имплантированные ионами изотопов водорода с энергией 350 кэВ и дозами до 1.2·10¹⁷ см⁻². Ионная имплантация с последующим высокотемпературным отжигом – стандартная процедура [7] для формирования в ал-

мазе центров окраски в широком спектральном диапазоне. Спектры ФЛ и комбинационного рассеяния света (КР) измерялись при комнатной температуре на спектрометрах LABRAM HR (длины волны лазера λ = 473 и 488 нм) и Bruker Senterra Raman (λ = 532 нм).

Оптические спектры

На рис. 1 и 2 показаны трансформации спектров ФЛ и КР образцов CVD-алмаза, облученного быстрыми нейтронами при высокотемпературных отжигках (в течение 1 часа при каждой температуре).

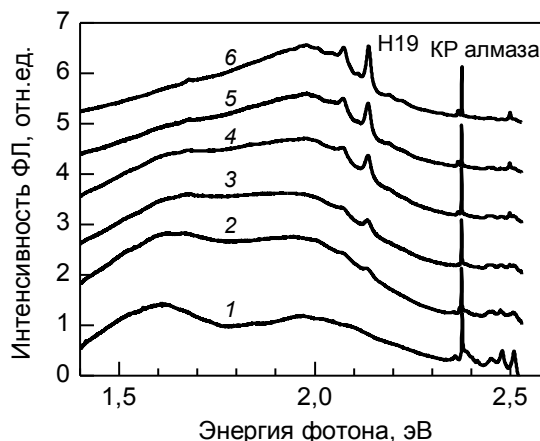


Рис. 1. Влияние отжига на спектры ФЛ и КР образцов CVD-алмаза, облученного нейтронами с флюенсом 2·10²⁰ см⁻². Измерения проводились с ростовой стороны после отжигов при температуре: 1080 °C (1), 1375 °C (2), 1465 °C (3), 1550 °C (4), 1650 °C (5) и 1680 °C (6). Спектры записаны при возбуждении образцов лазерным излучением на длине волны λ = 488 нм.

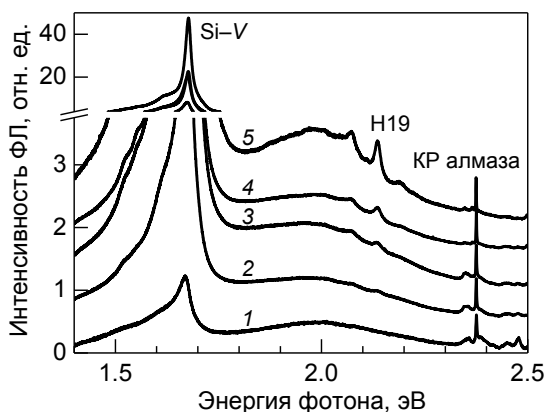


Рис. 2. Влияние отжига на спектры ФЛ и КР образцов CVD-алмаза, облученного нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Измерения проводились с нуклеативной стороны после отжига при температуре: 1080 °C (1), 1375 °C (2), 1465 °C (3), 1550 °C (4) и 1680 °C (5). Спектры записаны при возбуждении на $\lambda = 488 \text{ нм}$

По мере повышения температуры отжига интенсивность ФЛ центра H19 с бесфононной линией ФЛ на 2.137 эВ возрастает. Кроме того, в длинноволновой области спектров ФЛ, измеренных с ростовой стороны CVD-алмаза, на рис. 1 присутствует В-полоса радиационного происхождения с максимумом вблизи 1.6 эВ [8], тогда как в спектрах ФЛ, измеренных с нуклеативной стороны (рис. 2), доминирует полоса Si-V центра с максимумом на 737 нм (1.682 эВ).

Показано, что отжиг при высоких температурах приводит к уменьшению полуширин полос центра H19 (и Si-V полосы на рис. 2), а также к экспоненциальному росту интенсивности бесфононной линии полосы H19 по сравнению с амплитудой алмазного пика в спектрах КР.

Аналогичная полоса с бесфононной линией (БФЛ) на 2.137 эВ (580 нм) присутствует как в спектрах природных алмазов, облученных быстрыми нейтронами [5], а также в спектрах ФЛ имплантированных ионами дейтерия и отожженных при высокой температуре в вакууме [9] образцах CVD-алмаза (рис. 3). Судя по отношению интенсивностей полос ФЛ и алмазного пика в спектрах КР, эффективность возбуждения H19 при переходе от длины волны возбуждения ФЛ от 473 на 488 нм возрастает примерно в три раза, а при переходе к 532 нм – еще примерно в 8 раз (рис. 3).

Амплитуда и характер поведения данной полосы при отжигах не коррелируют ни с концентрацией и формой вхождения азота и кремния в исследовавшиеся алмазы, ни с содержанием исходного либо имплантированного водорода или дейтерия, что позволяет нам сделать вывод о собственной природе данного центра. Согласно классификации спектральных полос в алмазах [7], центр с бесфононной линией фотолюминесценции на 580 нм назван H19 (от irradiated and Heated) [5]. Для центра H19 характерен относительно невысокий фактор Хуанга–Рисса (~3.2).

На рис. 4 приведено сопоставление структуры фоновых повторений центра H19 с фоновой плотностью состояний (PDOS) алмаза [10]. Каждый пик выше 50 мэВ хорошо соответствует определенному экстремуму в PDOS алмаза. Фо-

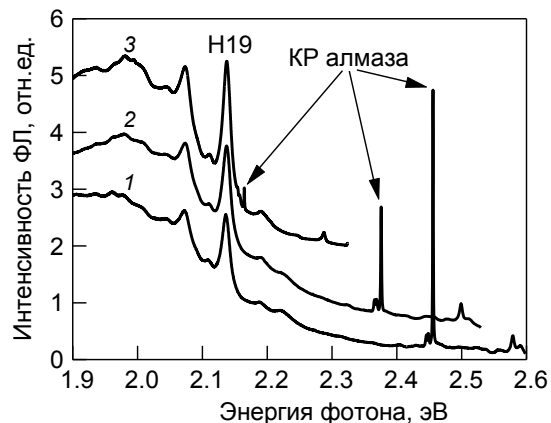


Рис. 3. Спектры ФЛ образца CVD-алмаза, имплантированного ионами дейтерия с дозой $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженного в вакууме при 1640 °C при возбуждении на 473 нм (1), 488 нм (2) и 532 нм (3) с ростовой стороны. На спектрах отмечены алмазный пик и полоса центра H19

нонные повторения с энергиями 27, 46 и 64 мэВ (рис. 4) присутствуют в спектрах центра H19, который также относится к радиационно-индуцированным [8]. Полосы на 126 и 155 мэВ (рис. 4) соответствуют энергиям LO и TO фононов в точке L зоны Бриллюэна, что может свидетельствовать об ориентации дефекта H19 вдоль направления $\langle 111 \rangle$ в кристаллической решетке алмаза.

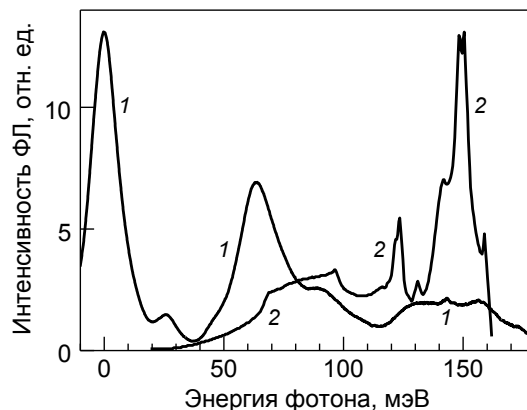


Рис. 4. Фоновые повторения в спектрах ФЛ отожженного при 1680 °C природного алмаза, облученного нейтронами с флюенсом $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ (1) и PDOS алмаза (2)

Высокотемпературный отжиг ионно-имплантированных CVD-алмазов приводит к графитизации межкристаллитных границ [9] в области максимального радиационного повреждения, вызывая локальные механические напряжения. Конфокальное картирование спектров ФЛ и КР в имплантированных ионами [D] CVD-алмазах позволило исследовать расщепление полосы ФЛ центра H19 (рис. 5а). По измеряемым в одних и тех же точках на поверхности образца величинам локальных напряжений (данные КР по расщеплению алмазного пика) определена зависимость положения полос ФЛ центра H19 от давления (рис. 5б). Зависимость положения компонент бесфононной линии центра H19 от уровня локального напряжения характерна для вакансионных (а не междуузельных) центров в алмазе [8,

11], что, в сочетании с анализом частот фононных повторений полосы H19, позволяет утверждать, что в состав центра H19 входит sp^2 -гибридизированный углерод, а также не менее двух вакансий.

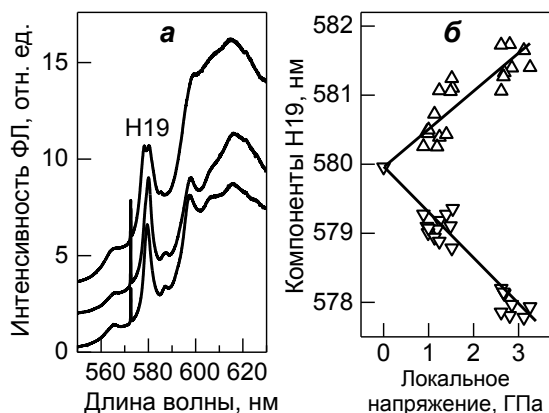


Рис. 5. (а) Спектры ФЛ образца CVD-алмаза, имплантированного ионами дейтерия с дозой $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженного в вакууме при 1640°C в течение 1 часа. Измерения ФЛ проведены в трех точках вблизи области локальной графитизации. Спектры измерены при возбуждении на 532 нм с ростовой стороны. (б) Положение максимумов компонент расщепленной БФЛ центра H19 в зависимости от величины локального механического напряжения, определенного по расщеплению алмазного пика КР ($\approx 1332 \text{ см}^{-1}$)

Заключение

Изучено поведение центра H19 в спектрах ФЛ облученных быстрыми нейтронами или имплантированными ионами дейтерия CVD и природных алмазов, отожженных при температурах от 1100 до 1700°C . По мере повышения температуры

отжига относительная интенсивность полосы ФЛ центра H19 возрастает экспоненциально относительно амплитуды алмазного пика. Установлено, центр H19 имеет собственную (а не примесную) природу и на основании данных по спектральной форме полосы ФЛ, а также по зависимости положения компонент бесфононной линии центра H19 от уровня локального напряжения получены сведения по строению и ориентации центра H19 в алмазной решетке.

Работа выполнена частично при поддержке грантов 16-32-00068 и 17-52-04085 РФФИ, а также гранта Ф17PM-091 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Aharonovich I., Neu E. // Adv. Opt. Mater. 2014. V. 2. № 10. P. 911-928.
2. Ladd T.D., Jelezko F., Laflamme R. et al. // Nature. 2010. V. 464. № 7285. P. 45-53.
3. Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 12882 (7 pp.).
4. Ralchenko V.G., Sedov V.S., Khomich A.A. et al. // Bull. Lebedev Phys. Inst. 2015. V. 42. № 6. P. 165-168.
5. Хомич А.А., Аверин А.А. // Нелинейный мир. 2017. № 2. С. 34-36.
6. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 033204 (4 pp.).
7. Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D. et al. // New J. Phys. 2011. V. 13. P. 035024 (27 pp.).
8. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: A data handbook. Berlin: Springer, 2001. 502 p.
9. Khomich A.V., Khmelnitsky R.A. Poklonski N.A. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2012. V. 79. № 4. P. 600-609.
10. Bosak A., Krisch M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224305 (9 pp.).
11. Anastassakis E. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 1. P. 249-258.

PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF IRRADIATION-INDUCED DEFECTS IN DIAMOND

A.A. Khomich^{1, 2)}, A.A. Averin³⁾, O.N. Poklonskaya⁴⁾, A.I. Kovalev⁴⁾, M.V. Kozlova⁵⁾, R.A. Khmelnitsky^{1, 6)}, V.G. Ralchenko^{2, 7)}, N.A. Poklonski⁴⁾, A.V. Khomich^{1, 6)}

^{1)Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,}

1 Vvedenskogo pl., 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru

^{2)Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova str., 117942 Moscow, Russia, antares-610@yandex.ru}

^{3)Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,}

31 Leninsky ave., 119071 Moscow, Russia, alx.av@yandex.ru

^{4)Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, poklonski@bsu.by}

^{5)Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru}

^{6)Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninsky ave, Moscow, Russia, roma@lebedev.ru}

^{7)Harbin Institute of Technology, Harbin, China, vg_ralchenko@mail.ru}

The photoluminescence spectra of the H19 center (zero phonon line (ZPL) at 580 nm), which is formed as a result of high-temperature vacuum annealing of ion-implanted or neutron-irradiated natural and CVD diamonds, are studied. It is shown that the formation of H19 centers has a threshold character from the radiation damage level of diamond. The influence of the radiation damage level, defect-impurity diamond composition, annealing temperature, elastic stresses as well as excitation wavelength on the intensity and shape of the photoluminescence spectral band of the H19 center is studied.