

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА АЛМАЗАХ ДО И ПОСЛЕ ОТЖИГА

Н.М. Казючиц¹⁾, В.Н. Казючиц¹⁾, О.В. Королик¹⁾, М.С. Русецкий¹⁾, Н.С. Кирилкин²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, kazuchits@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by

²⁾Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия, kirilkin@jinr.ru

Распределения интенсивности центров комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолуминесценции (ФЛ) были измерены в алмазе, имплантированном ионами Хе с энергией 167 МэВ. До отжига наведенные облучением центры ФЛ обнаруживались на глубине в 1.5-2 раза превышающей средний пробег R_p ионов Хе. После отжига центры ФЛ распространились глубже $3 \cdot R_p$. Глубокие «хвосты» распределения центров ФЛ были следствием пластической деформации алмаза при отжиге. Пластическая деформация алмаза при отжиге также ускорила агрегацию азота.

Ключевые слова: алмаз; ионная имплантация; радиационные дефекты; отжиг.

DISTRIBUTION OF OPTICALLY ACTIVE DEFECTS IN DIAMONDS IRRADIATED WITH XENON IONS BEFORE AND AFTER ANNEALING

Nikolai Kazuchits¹⁾, Vasili Kazuchits¹⁾, Olga Korolik¹⁾, Mikhail Rusetsky¹⁾, Nikita Kirilkin²⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kazuchits@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by

²⁾Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Russia, kirilkin@jinr.ru

Depth profiles of intensities of Raman scattering (RS) and the photoluminescence (PL) signals have been measured in diamond implanted with 167 MeV Xe ions. Before annealing, the irradiation-induced PL centers were detected at a depth 1.5–2 times greater than the average range R_p of Xe ions. After annealing, PL centers were found at a depth more than $3R_p$. Such deep tails of PL centers was a consequence of annealing-induced plastic deformation in diamond. In addition, plastic deformation of the diamond during annealing was also an accelerator of nitrogen aggregation.

Keywords: diamond; ion implantation; radiation-induced defects; annealing.

Введение

Имплантированные в алмаз ионы с энергией 1 МэВ/нуклон локализованы на глубине около 10 мкм. Индуцированные при этом нарушения кристаллической решетки имеют неоднородное распределение в облученном слое. Для исследования распределения дефектов в облученных ионами Хе с энергией 167 МэВ алмазах мы использовали методы КРС и ФЛ, характеризующиеся высокой чувствительностью и пространственным разрешением. Метод ФЛ, наряду с высокой чувствительностью, позволяет различать дефектные центры в алмазе, что удобно при регистрации их распределения.

Материалы и методы исследования

Эксперименты были выполнены на полированных пластинах алмаза типа Ib, синтезированного методом высоких давлений и высоких температур в ООО «АдамасИнвест» [1]. Облучение ионами Хе с энергией 167 МэВ проводили на ускорителе ИЦ-100 в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ, г. Дубна. Рассчитанный с использованием TRIM-2000 средний пробег ионов Хе с энергией 167 МэВ в алмазе составлял 10.67 мкм, средний разброс пробега – 0.44 мкм.

Спектры КРС/ФЛ регистрировали по схеме обратного рассеяния микрорама-новским спектрометром Nanofinder HE

(LOTIS ТП Japan-Belarus), совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Для возбуждения КРС/ФЛ использовали лазеры с длиной волны излучения 355 нм и 532 нм. Диаметр сфокусированного лазерного излучения составлял около 1 мкм. Распределения интенсивности сигналов КРС/ФЛ регистрировали при сканировании возбуждающим излучением полированных поперечных сечений алмазных пластин. Образцы при измерениях находились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Эволюция спектров КРС/ФЛ в облученном ионами Хе слое алмаза и распределение интенсивности основных линий КРС/ФЛ с глубиной показаны для флюенса $F=1.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ на рис. 1а и рис. 1б, соответственно. До облучения спектры КРС содержали только интенсивную узкую линию R от однофононного рассеяния света.

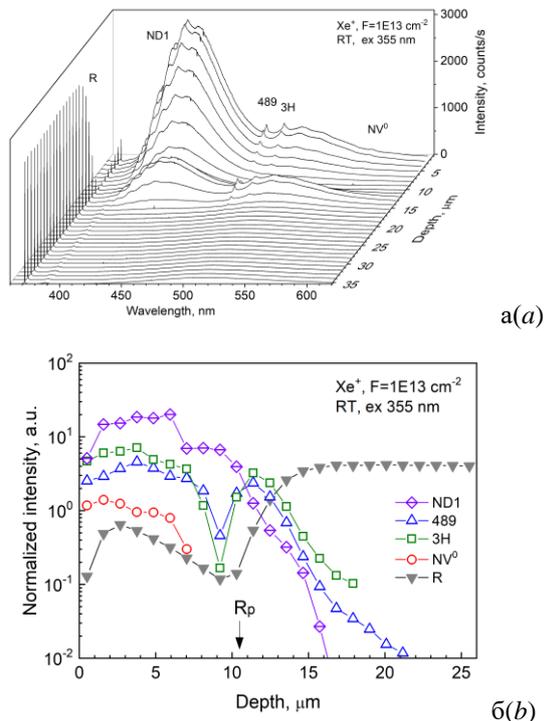


Рис. 1. Эволюция спектров КРС/ФЛ (а) и распределения интенсивности КРС/ФЛ (б) в облученном ионами Хе слое до отжига

Fig. 1. Evolution of the Raman/PL spectra (a) and the distribution of the Raman/PL intensity (b) in the layer irradiated with Xe ions before annealing

Облучение ионами Хе вызвало уменьшение интенсивности линии R с глубиной проникновения ионов (с ростом радиационного повреждения решетки) и ее уширение [2]. За пробегом ионов интенсивность КРС восстановилась к значениям до облучения.

Интенсивность наведенных облучением центров ФЛ (ND1, 489 нм, 3H, NV^0) также уменьшалась с ростом радиационного повреждения решетки, что являлось проявлением эффекта радиационного тушения. Минимумы в распределениях этих центров наблюдались в окрестности максимального дефектообразования на глубине около 9 мкм. Хвосты распределения наиболее интенсивных центров регистрировали на глубине, превышающей пробег ионов Хе в 1.5-2 раза. Спад интенсивности радиационных центров за пробегом ионов был синхронизован с восстановлением интенсивности R линии КРС.

Линия 393 нм связана с первичными простыми радиационными дефектами – вакансиями в отрицательном зарядовом состоянии – ND1-центр [3]. Спектральное положение линии 489 нм совпадает с положением одной из линий S2-центра в алмазе, связанного с никелем [4]. В тоже время, в спектрах отсутствуют линии-спутники S2-центра, что позволяет предположить радиационную природу центра 489 нм. Линия 503 нм соответствует радиационному 3H-центру, в состав которого входят собственные междоузлия [4]. Линии 575 нм – NV^0 -центр, соответствует нейтральный комплекс азот-вакансия [4]. Излучение NV^0 -центра не регистрировалось, начиная с глубины 8 мкм.

Эволюция спектров КРС/ФЛ в облученном слое и распределение интенсивности основных линий с глубиной после отжига в вакууме при $T=1450 \text{ }^\circ\text{C}$ показаны на рис. 2а и рис. 2б, соответственно. Центры ND1, 489 нм, 3H отожглись, выросла интенсивность NV^0 -центра, появились содержащий междоузельный азот центр 389 нм и состоящие из агрегатов азота и углеродной вакансии H3- и N3-центры [4].

Как видно из рис. 2б, после отжига интенсивность основной линии КРС восстановилась к значениям до облучения в приповерхностном облученном слое и за пробегом ионов Хе. По мере приближения к проективному пробегу, интенсивность КРС уменьшалась, как это наблюдалось и до отжига. Приблизительно одинаковое колоколообразное распределение интенсивности всех центров ФЛ заметно снижалось в окрестности проективного пробега. За пробегом она монотонно уменьшалась, но не исчезала полностью даже на глубинах трехкратно превышающих пробег ионов Хе. Исключение составил N3-дефект (три атома азота и вакансия), который не распространился глубже 12 мкм вследствие существенно меньшей вероятности его образования.

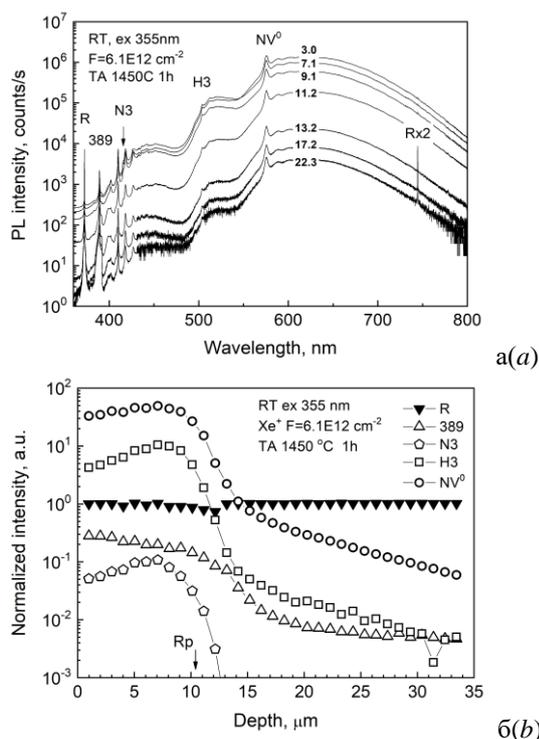


Рис. 2. Эволюция спектров КРС/ФЛ (а) и распределения интенсивности КРС/ФЛ (б) в облученном ионами Хе слое после отжига при $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$
Fig. 2. Evolution of the Raman/PL spectra (a) and the distribution of the Raman/PL intensity (b) in the layer irradiated with Xe ions after annealing at $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Уменьшение интенсивности КРС/ФЛ в окрестности проективного пробега ионов Хе отражает не полное восстановление кристаллической решетки алмаза после

отжига. Глубокие хвосты распределения интенсивности большинства центров ФЛ могут быть следствием диффузии созданных ионным облучением вакансий и междоузлий углерода и/или пластической деформации алмаза при отжиге. Учитывая, что вакансии и междоузлия радиационной природы отжигаются при температурах менее $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5], деформационный механизм генерации вакансий и междоузлий представляется более вероятным.

В самом деле, внедрение ионов Хе на значительную глубину вызвало расширение кристаллической решетки в облученном слое [2], которое сдерживалось неповрежденной частью пластины. На границе между облученным и неповрежденным алмазом создавались напряжения. При температурах пластической деформации (для алмаза более $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6]) напряжения релаксировали с образованием дислокаций [7], которое сопровождалось генерацией вакансий [8, 9]. Атомы азота захватывали подвижные вакансии и формировали азот-вакансионные комплексы. Этот процесс проходил синхронно с отжигом облученных ионами алмазов и становился более эффективным с повышением температуры.

Еще одним процессом, сопровождающим отжиг облученных ионами алмазов, была диффузия атомов азота с образованием его агрегатов. Индикатором агрегации азота было образование N3- и N3-дефектов, состоящих из двух и трех атомов азота и вакансии, соответственно. Интенсивность соответствующих центров ФЛ в облученном ионами слое намного превышает таковую за пределами облученного слоя. В отличие от необлученных, отжиг облученных ионами алмазов сопровождался пластической деформацией и генерацией большого количества вакансий/междоузлий. Известно, что созданные предварительным электронным облучением вакансии [10] и междоузлия [11] в алмазах ускоряли агрегацию азота. Вероятно, созданные пластической деформацией вакансии/междоузлия также

ускоряют агрегацию азота, что объясняет повышенную интенсивность НЗ- и NЗ-центров в облученных слоях.

Заключение

Распределения интенсивности сигналов КРС и ФЛ были измерены в алмазе, имплантированном ионами Хе с энергией 167 МэВ. До отжига наведенные облучением центры ФЛ регистрировали на глубине в 1.5-2 раза превышающей средний пробег R_p ионов Хе. После отжига центры ФЛ были обнаружены на глубине более 3 R_p. Столь глубокие «хвосты» распределения центров ФЛ явились следствием пластической деформации алмаза при отжиге. Наряду с этим, пластическая деформация алмаза в течении отжига также ускоряла агрегацию азота.

Библиографические ссылки/ References

1. Kazyuchits N.M., Konovalova A.V., Azarko I.I., Yakotsuk F.F., Bogdanov I.N., Kabak Y.K. Effect of synthesis conditions on the impurity composition of STM Almazot diamond single crystals. *Inorganic Materials* 2014; 50(2): 130-135.
2. Kazuchits N.M., Korolik O.V., Rusetsky M.S., Kazuchits V.N., Kirilkin N.S., Skuratov V.A. Raman scattering in diamond irradiated with high-energy xenon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2020; 472: 19-23.
3. Steeds J.W., Charles S.J., Davies J., Griffin I. Photoluminescence microscopy of TEM irradiated diamond. *Diamond and Related Materials* 2000; 9(3-6): 397-403.
4. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamonds: a Data Handbook*. Springer, Berlin, 2001. 486 p.
5. Steeds J.W., Kohn S. Annealing of electron radiation damage in a wide range of Ib and IIa diamond samples. *Diamond and related materials* 2014; 50: 110-122.
6. Weidner D.J., Wang Y., Vaughan M.T. Strength of diamond. *Science* 1994; 266(5184): 419-422.
7. Brookes E.J., Comins J.D., Daniel R.D., Erasmus R.M. A study of plastic deformation profiles of impressions in diamond. *Diamond and related Materials* 2000; 9(3-6): 1115-1119.
8. Evans T., Davey S.T., Robertson S.H. Photoluminescence studies of sintered diamond compacts. *Journal of materials science* 1984; 19(7): 2405-2414.
9. Gaillou E., Post J.E., Bassim N.D., Zaitsev A.M., Rose T., Fries M.D., et al. Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds. *Diamond and Related Materials* 2010; 19(10): 1207-1220.
10. Collins A.T. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 1980; 13(14): 2641.
11. Jones R., Goss J.P., Pinto H., Palmer D.W. Diffusion of nitrogen in diamond and the formation of A-centres. *Diamond and Related Materials* 2015; 53: 35-39.