15

Комплексный подход к изучению протяженных дефектов в CVD-алмазах

© А.Н. Кириченко,[1] Н.Б. Родионов,[1] Р.А. Хмельницкий,[1,2] А.В. Красильников,[1] А.Г. Трапезников,[1] В.П. Родионова,[1] В.П. Ярцев,[1] С.А. Мещанинов,[1] К.К. Артемьев,[1] О.И. Евдокимов,[1] В.И. Сергеенко,[1] А.В. Нежибовский[1]

[1] Частное учреждение Государственной корпорации по атомной энергии „Росатом“ „Проектный центр ИТЭР“, 123182 Москва, Россия
[2] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия
e-mail:A.Kirichenko@iterrf.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 24 марта 2026 г.
Принято к публикации 26 марта 2026 г.

Представлены результаты комплексного исследования протяженных дефектов в монокристаллах алмаза. Рассмотрены рамановская спектроскопия, оптическая микроскопия в скрещенных поляризаторах, катодолюминесценция, получено изображение образцов при возбуждении ультрафиолетовым светом во флуоресцентном визуализаторе, применено травление в водородсодержащей плазме. Показано, что каждый из используемых методов выявляет разные типы дефектов. Так, плазмохимическое травление обнаруживает приповерхностные и объемные дефекты, а рамановская спектроскопия и двулучепреломление выявляют дефекты, вызывающие механические напряжения в структуре алмаза. Исследовано влияние протяженных структурных дефектов, индуцирующих локальные напряжения в объеме материала на эффективность сбора заряда и энергетическое разрешение при воздействии ионизирующего излучения

Ключевые слова: CVD-алмазы, алмазный детектор, структурные дефекты, дислокации, эффективность сбора заряда под ионизирующим излучением.

DOI: 10.61011/JTF.2026.07.63139.308-25

Введение

Алмаз представляет собой уникальный полупроводниковый материал с исключительными физическими свойствами и является перспективным кандидатом для изготовления детекторов ионизирующего излучения. Широкая запрещенная зона (5.48 eV), высокая подвижность носителей заряда (более $2000\,cm^2/(V{\cdot}s)$ для дырок), химическая инертность, способность работать в условиях высоких температур вплоть до 300 °C и повышенной радиации (максимальный флюенс нейтронов достигает $10^{14}\,cm^{-2}$) обеспечивают алмазным детекторам ряд преимуществ перед традиционными полупроводниковыми материалами [1–3] и позволяют использовать их при исследованиях термоядерной плазмы, в физике высоких энергий, медицине и других областях [4–7]. Развитие технологии химического осаждения из газовой фазы (CVD) в последние десятилетия сделало возможным получение высококачественных монокристаллических алмазных пластин для создания детекторов ионизирующего излучения [6–8]. При этом практика также показала, что детекторные свойства CVD-алмаза значительно зависят от наличия и концентрации различных типов дефектов кристаллической структуры [7]. Точечные, протяженные и объемные дефекты в монокристалле отрицательно сказываются на транспорте носителей заряда, выступая в качестве ловушек носителей заряда и центров их рекомбинации, тем самым создавая каналы утечки тока и захват носителей заряда [9]. Поэтому важнейшей целью эпитаксиального выращивания алмаза для изготовления детекторов ионизирующих излучений является снижение плотности в монокристалле алмаза протяженных дефектов [10,11].

Для контроля плотности дефектов может использоваться метод селективного травления — классический малоповреждающий способ выявления протяженных структурных дефектов (дислокаций и дефектов упаковки) в кристаллах [12], включая алмаз. Принцип метода основан на химическом воздействии специально подобранного травителя на поверхность образца, что приводит к формированию характерных ямок травления в местах выхода дислокаций [13]. Морфология ямок определяется ориентацией кристаллографических плоскостей: треугольные ямки формируются на плоскостях {111}, квадратные — на {100}. Считается, что ямки с плоским дном указывают на наличие приповерхностных микродефектов (возможно, неглубоких дислокационных петель от царапин шлифовки/полировки), а дислокации, пронизывающие всю толщину алмаза, формируют углубления в форме пирамиды. Современное применение метода для CVD-алмазов реализуется посредством травления водородной или водородно-кислородной плазмой непосредственно в реакторе для синтеза алмаза методом CVD [14–17].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) подтвердила связь ямок травления с дислокациями в объеме алмаза. Так, в работе [18] была обнаружена нитевидная дислокация, исходящая от дна ямки травления и непрерывно проходящая к подложке. Дислокация ориентирована примерно параллельно направлению роста пленки [001], но имеет зигзагообразный характер, и предполагается, что она состоит из коротких сегментов недиссоциированных совершенных дислокаций.

Метод селективного травления увеличивает шероховатость поверхности, поэтому предпочтительно использовать методы исследования, которые не изменяют рельеф поверхности: рентгеновская топография, спектральные методы (ЭПР, фото- и катодолюминесценция, ИК-, видимая и ультрафиолетовая спектроскопия, рамановская спектроскопия), а также оптическая и поляризационная микроскопия, которые информативны для изучения протяженных дефектов в алмазе [19–27].

Картографирование с помощью рамановской спектроскопии показало свою эффективность для выявления структурных нарушений в кристаллической решетке алмаза. Применение современных автоматизированных рамановских спектрометров высокого разрешения позволяет выявить даже отдельные дислокации в CVD-алмазе [28–30] и изучить их распространение в объеме алмаза [31,32].

В настоящей работе представлены результаты комплексного подхода к изучению протяженных дефектов в CVD-алмазах с использованием как неразрушающих методов (картографирование катодолюминесценции и люминесценции при возбуждении ультрафиолетовым светом, картины двулучепреломления и картографирование методом конфокальной рамановской спектроскопии), так и методов малоинвазивного селективного травления в водородсодержащей плазме и установление их влияния на детекторные свойства (эффективность сбора заряда и энергетическое разрешение под воздействием ионизирующего излучения).

Выбранное сочетание методов является уникальным; его отбор был продиктован необходимостью применения эффективных и надежных способов определения влияния протяженных дефектов в алмазе на сбор заряда и энергетическое разрешение алмазного материала.

1. Оборудование

В настоящей работе анализировались образцы CVD-алмазов размером от 3×3 до 5×5 mm и толщиной 0.15 (CVD5), 0.34 (CVD3), 0.35 (CVD4) и 0.5 mm (CVD1 и CVD2) с содержанием азотных примесей в виде одиночных атомов азота, замещающих углерод в алмазной решетке и азот-вакансионных комплексов на уровне единиц ppb (от англ. partperbillion — миллиардная доля), как выращенные в ЧУ „Проектный центр ИТЭР“, так и производства компании Element 6.

Рост эпитаксиальных монокристаллических алмазных пленок проводился в СВЧ-плазменном реакторе ARDIS-300 (частота 2.45 GHz, мощность до 6 kW) производства ООО „Оптосистемы“. В качестве реагентов использовали высокочистые газы: водород (чистота 99.99999 %) и метан (99.995 %). Температура подложки в процессе синтеза измерялась двухцветным ИК-пирометром Sensor-ThermMetis M3. Уровень натекания из атмосферы в реактор не превышал $2.5 \cdot 10^{-6}$ (Torr·l)/s, что необходимо для синтеза алмазных пленок электронного качества. Процесс роста проводили при следующих условиях: давление 170–200 Torr, концентрация метана в смеси 2 %, температура подложки 940 °C–965 °C, вводимая СВЧ мощность 3.6–5.5 kW, скорость роста 1.0–2.0 μm/h.

Для исследования протяженных дефектов использовался целый комплекс оборудования.

Спектры рамановского рассеяния были получены с помощью конфокального рамановского дисперсионного спектрометра Renishaw inVia Reflex с использованием дифракционной решетки 2400 groove/mm. Для возбуждения спектров применялись лазеры с длинами волн 405 и 532 nm. Картографирование катодолюминесценции проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 LMH. Для картографирования фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетовым светом использовался флуоресцентный визуализатор Diamond View. Длина волны ультрафиолетового излучения ~ 225 nm. Картины двулучепреломления в скрещенных поляризаторах получены с помощью люминесцентного микроскопа Olympus Bx43F.

Определение эффективности сбора заряда и энергетического разрешения осуществлено с помощью образцовых спектрометрических альфа-источников и нейтронного генератора. Измерение амплитудных спектров детектора было проведено при облучении альфа-частицами образцового источника ^{241}Am с энергией ~ 5.5 MeV и активностью ~ 30 kBq при атмосферном давлении и расположении детектора на расстоянии ~ 2 mm от источника и нейтронами D–T генератора ИНГ-07Т. Детекторы располагались на расстоянии 5 cm от мишени нейтронного генератора вдоль линии ускоренного дейтерий-тритиевого пучка генератора в потоке нейтронов с энергией ~ 14.7 MeV. Состав измерительного тракта: зарядочувствительный предусилитель Canberra 2004, усилитель-формирователь Ortec 673, блок питания Ortec 556, спектрометрический АЦП Ortec 926.

Травление поверхности синтезированных CVD-алмазных монокристаллов в водородной плазме проводилось с помощью установки синтеза алмаза ARDIS-300.

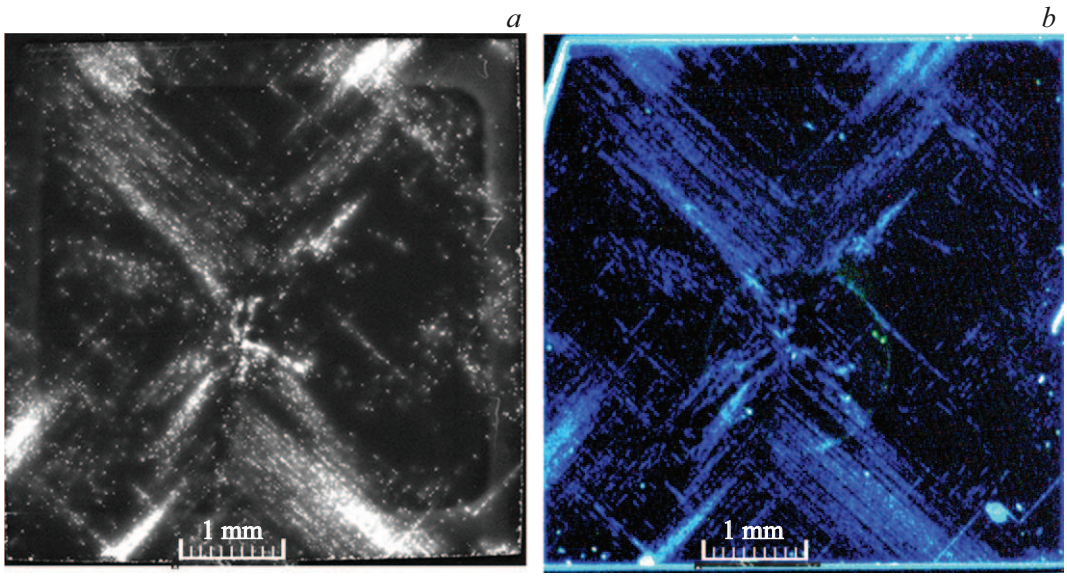


Рис. 1. Образец CVD2: *a* — карта катодолюминесценции в режиме „панхроматик“ (сбор всего света); *b* — карта фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетовым светом во флуоресцентном визуализаторе DiamondView. Размер образца 5×5 mm.

2. Экспериментальная часть

2.1. Картографирование катодолюминесценции и люминесценции при возбуждении ультрафиолетовым светом во флуоресцентном визуализаторе DiamondView

Для выявления распределения дефектов, имеющих люминесценцию, было проведено картографирование фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетовым светом и катодолюминесценции. Характерные карты фотолюминесценции при возбуждении ультрафиолетовым светом и карты катодолюминесценции приведены на рис. 1 на примере образца CVD2.

Синее свечение на картине фотолюминесценции (рис. 1, *b*) определяется так называемой A-полосой, которая однозначно связана с дислокациями [33], хотя природа этого свечения до сих пор не установлена. В то же время известно, что не все дислокации (от 20 % до 40 %) проявляются на картинах фотолюминесценции и катодолюминесценции [34–36]. На картинах катодолюминесценции (рис. 1, *a*) и фотолюминесценции (рис. 1, *b*) наблюдаются яркие светящиеся точки, которые обусловлены люминесцирующими дислокациями [21,34].

Картины фотолюминесценции и катодолюминесценции в целом близки и отражают распределение дислокаций по объему материала. Тем не менее подробное изучение картин с большим увеличением показывает, что они не идентичны — большинство дислокаций проявляется и в фотолюминесценции, и в катодолюминесценции, но также имеются дислокации, проявляющиеся только в фотолюминесценции или только в катодолюминесценции.

Связанные с дислокациями светящиеся точки на картине катодолюминесценции могут быть как одиночными, так и объединяться в светящиеся фигуры (рис. 1, *a*).

В целом картины скоплений активных в катодолюминесценции дислокаций проявляются и при облучении ультрафиолетовым источником в флуоресцентном визуализаторе Diamond View (рис. 1, *b*), что позволяет применять Diamond View для проведения качественного экспресс-анализа CVD-алмазных кристаллов на наличие скоплений активных в люминесценции дислокаций.

2.2. Исследование методами рамановской спектроскопии, поляризационной микроскопии и катодолюминесценции

Метод конфокальной рамановской спектроскопии для прозрачных материалов, к которым относится алмаз, позволяет проводить исследования на различной глубине и строить двух- и трехмерные карты какой-либо из характерных особенностей спектров (положение, полная ширина на половинной высоте (ПШПВ), интенсивность линии и т. д.). И это позволяет обнаруживать как достаточно большие аномалии в структуре алмаза (включения, дефекты упаковки), так и аномалии небольшого размера, такие как отдельные дислокации. А использование поляризационной микроскопии при исследовании алмаза позволяет получать картины двулучепреломления, которые сопровождают различные макроразмерные дефекты, вызывающие напряжения в кристаллической структуре (в том числе скопления дислокаций).

Картины двулучепреломления и катодолюминесценции, полученные для образцов CVD-алмаза CVD1 и CVD2, а также 2*D*-картины распределения положения

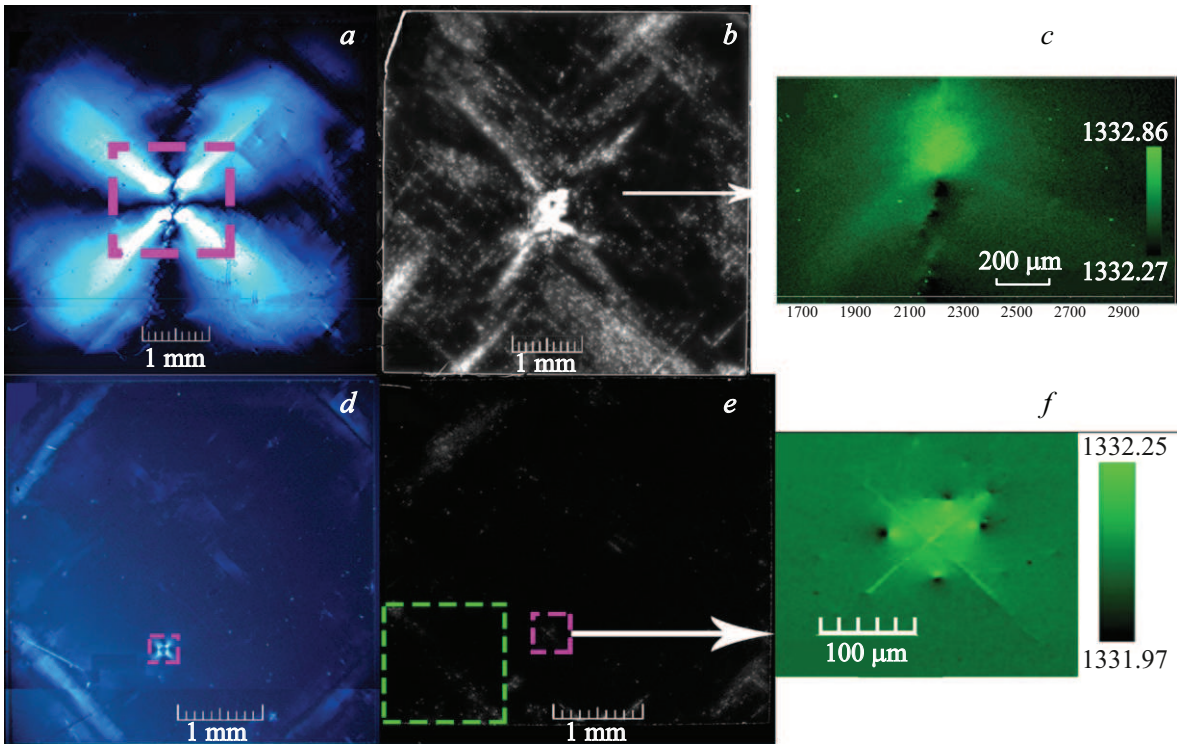


Рис. 2. Картины двулучепреломления (a, d), картины катодолюминесценции (b, e) и $2D$-карты положения алмазной линии для выделенных розовым цветом фрагментов (c, f) образцов CVD2 $(a–c)$ и CVD1 $(d–f)$.

алмазной линии, полученные для аномальных областей, представлены на рис. 2. На рис. 3 представлены картины двулучепреломления, катодолюминесценции и $2D$-картина распределения положения алмазной линии, полученные для образца CVD3.

Большим прямоугольником в левом нижнем углу на рис. $2, e$ выделена область, представленная ниже на рис. 4.

Как видно из рис. 2 и 3, локальные нарушения кристаллической структуры приводят к появлению на картинах двулучепреломления напряженных участков, которые имеют вид светлых областей различной формы: полос, четырехлепестковых крестообразных фигур, двулепестковых „песочных часов“. Такие же участки выделяются и на $2D$-картах положения алмазной линии, и на картинах картографирования катодолюминесценции (в виде скоплений светящихся точек, образующих линии или другие фигуры). Так, в образце CVD1 область максимального напряжения на картине двулучепреломления выглядит как крестообразная фигура небольшого размера в нижней части образца (рис. $2, d, e$). А на $2D$-картах положения алмазной линии (рис. $2, f$), полученного для этого участка, видно влияние четырех близкорасположенных дефектов (одиночные дислокации), имеющие вид небольших „бугорков“.

При взаимодействии областей сжатия, генерируемых близко расположенными дефектами кристаллической решетки, происходит их наложение с формированием зон повышенного напряжения сжатия. В случае конфигурации из четырех близко расположенных дефектов образуется система из четырех таких зон, визуализирующихся как крестообразный паттерн светлого оттенка, находящийся между четырьмя близкорасположенными дефектами (рис. $2, f$).

Для образца CVD2 на картинах двулучепреломления (рис. $2, a$) и картографирования катодолюминесценции (рис. $2, b$) область наибольшего напряжения алмазной решетки выглядит как большая четырехлепестковая фигура, занимающая всю центральную часть образца. На $2D$-картине распределения положения алмазной линии в спектре рамановского рассеяния, полученной для центральной части образца CVD2, можно видеть узкую область, в которой алмаз испытывает наибольшие деформации растяжения (темные участки) и сжатия (светлые участки) (рис. $2, c$).

Сдвиг положения алмазной линии позволяет проводить оценку упругого напряжения в кристаллической структуре алмаза по известной из литературы зависимости [37,38]:

$$\omega_s = \omega_0 + 2.3P, \qquad (1.1)$$

где ω_s — положение максимума алмазной линии в напряженном алмазе, $[\mathrm{cm}^{-1}]$, ω_0 — положение максимума алмазной линии в ненапряженном алмазе, $[\mathrm{cm}^{-1}]$, P — величина упругого напряжения в кристаллической решетке алмаза, [GPa].

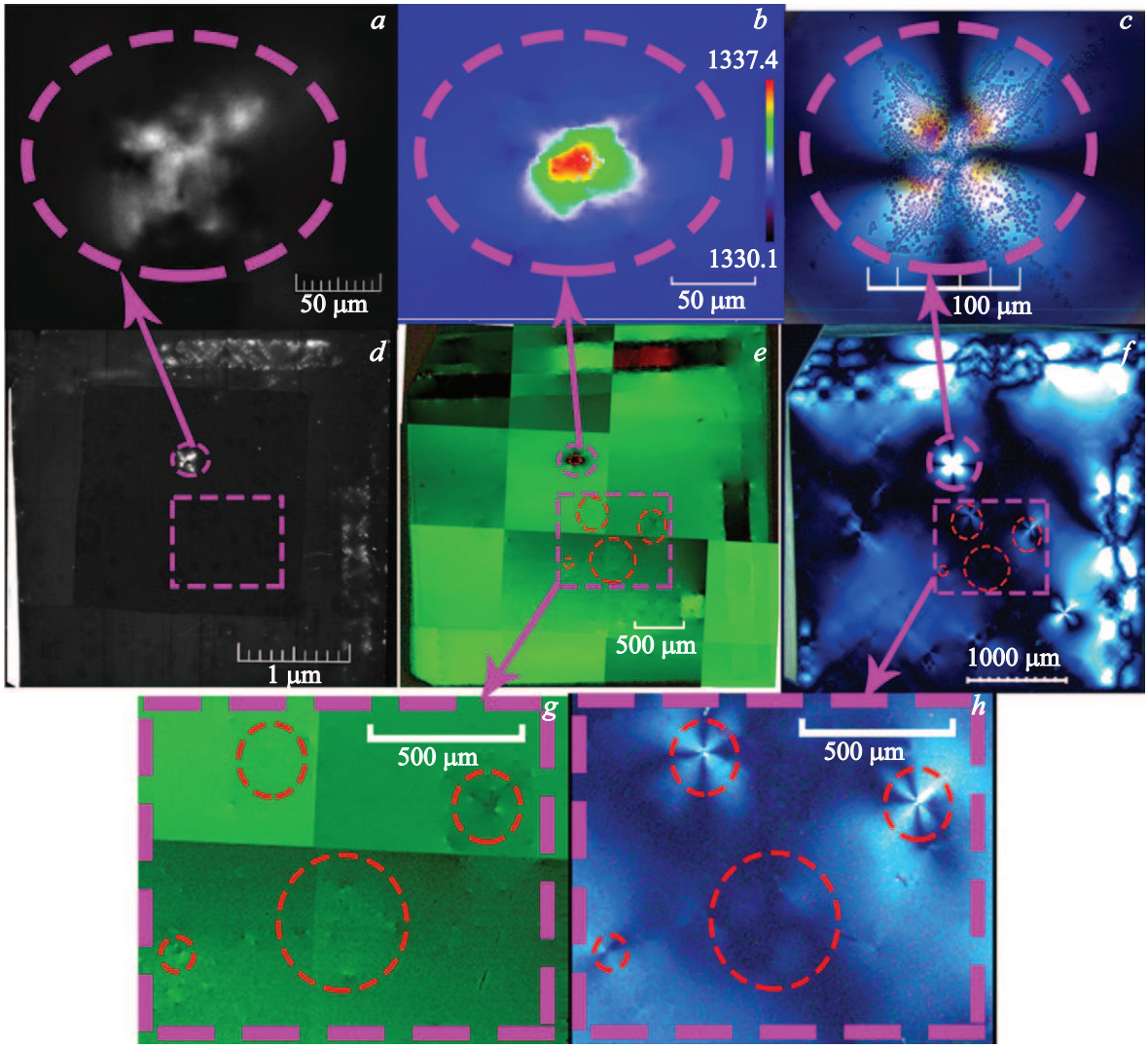


Рис. 3. Образец CVD3: $a-c$ — картины катодолюминесценции, $2D$-картина положения алмазной линии и картина двулучепреломления соответственно, выделенного овалом фрагмента; d — картина катодолюминесценции; e — $2D$-картина положения алмазной линии; f — картина двулучепреломления всего образца; g — $2D$-картина положения алмазной линии; h — картина двулучепреломления выделенного прямоугольником фрагмента.

В образцах CVD2 и CVD1 наибольшее напряжение проявляется на картинах двулучепреломления в областях, отмеченных розовым прямоугольником на рис. 2, *a, d*. Разница между максимальным и минимальным положением алмазной линии в выделенном участке для образца CVD1 составила $0.30\,\mathrm{cm}^{-1}$. Это соответствует величине упругого напряжения около 0.1 GPa. В образце CVD2 разница составила $\sim 0.6\,\mathrm{cm}^{-1}$, что соответствует величине упругого напряжения в кристаллической структуре алмаза 0.3 GPa.

У образца CVD3 на картинах катодолюминесценции, двулучепреломления (она была получена после проведения плазмохимического травления в водородсодержащей плазме) и на $2D$-картине положения алмазной линии в центральной части образца можно увидеть яркую фигуру крестообразной формы, имеющей четыре „лепестка“, она обведена розовой окружностью на рис. 3, *d–f*, выделяющуюся на фоне остальной части образца. Увеличенное изображение выделенной розовой окружностью крестообразной фигуры на картине катодолюминесценции, $2D$-картина положения алмазной линии и картина двулучепреломления представлены соответственно на рис. 3, *a–c*.

При увеличении картины двулучепреломления крестообразной фигуры можно разглядеть разноцветные участки (рис. 3, *c*), появление которых говорит о большом локальном напряжении кристаллической структуры алмаза. Многочисленные ямки травления, появившиеся в результате травления в водородсодержащей плазме (выглядят как темные маленькие прямоугольники, образующие четырехлепестковую фигуру, подобную фигуре, наблюдаемой в двулучепреломлении), образовались в

месте выхода дислокаций на поверхность. Положение алмазной линии в рамановском спектре в центральной области крестообразной фигуры (центральная область на рис. 3, *b*) смещено в сторону больших значений волновых чисел, вплоть до 1337.4 cm^{-1}, что значительно больше характерного для ненапряженного алмаза значения положения алмазной линии 1332 cm^{-1}. Такой сдвиг алмазной линии соответствует величине упругого напряжения в кристаллической структуре алмаза ~ 2 GPa.

На 2*D*-картине распределения положения алмазной линии, полученной для выделенной розовым прямоугольником области, можно заметить многочисленные точки и штрихи (выделены красными окружностями на рис. 3, *g*). Это — выходящие на поверхность дислокации [29–31].

На картине двулучепреломления образца CVD3 (рис. 3, *f*) можно разглядеть менее яркие крестообразные фигуры. Это — характерные для дислокаций картины поляризационного контраста. На рис. 3, *h* три такие крестообразные фигуры обведены красными окружностями. При сравнении картины двулучепреломления (рис. 3, *h*) с 2*D*-картой положения алмазной линии, полученной для этого же участка (рис. 3, *g*), можно заметить, что положение крестообразных фигур совпадает со скоплением дислокаций на 2*D*-карте положения алмазной линии (также выделены красными окружностями). И чем ярче фигура поляризационного контраста на картине двулучепреломления, тем больше дислокаций выявляется на этом участке на 2*D*-картине положения алмазной линии. Отдельно стоящие дислокации, проявляющиеся на 2*D*-карте положения алмазной линии, зачастую не выделяются на картине двулучепреломления по причине их слабого контраста. На картине картографирования катодолюминесценции (рис. 3, *d*) в области, выделенной прямоугольником, светящиеся точки отсутствуют. Это означает, что дислокации, которые вызывают локальные напряжения кристаллической структуры алмаза, не дают люминесценцию при возбуждении электронным пучком.

Для сопоставления результатов анализа, полученных методами рамановской спектроскопии и катодолюминесценции, на рис. 4 показан результат наложения картины картографирования катодолюминесценции на 2*D*-карту положения алмазной линии, полученные для одного и того же участка образца CVD1, находящегося в левом нижнем углу образца (выделен большим прямоугольником на рис. 2, *e*).

Количество дислокаций, проявившихся на 2*D*-карте положения алмазной линии (мелкие „точки“ на рис. 4), больше, чем дислокаций, проявившихся на картинах картографирования катодолюминесценции (на рис. 4 отмечены белыми круглыми пятнами). Кроме того, можно увидеть, что дислокации этих двух типов не совпадают по положению.

Отсутствие катодолюминесценции при исследовании отдельных дислокаций, проявившихся на 2*D*-карте положения алмазной линии, наблюдалось и ранее авторами работы [36].

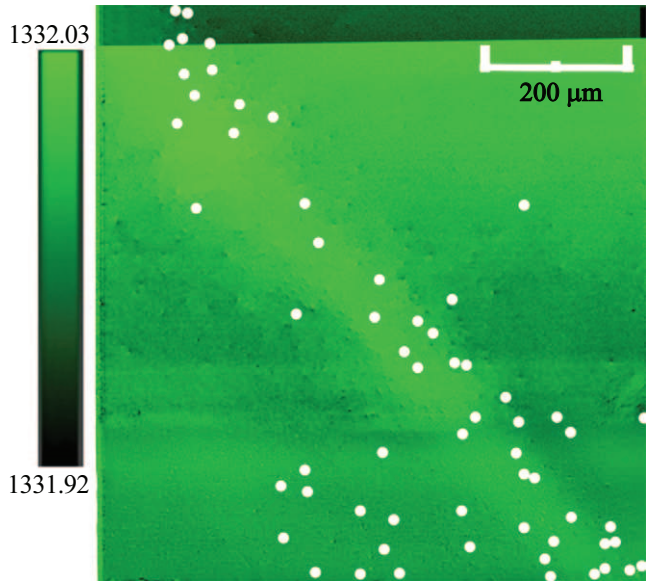


Рис. 4. Наложение люминесцирующих в катодолюминесценции дислокаций (белые круглые пятна) на 2*D*-карту положения алмазной линии для фрагмента образца CVD1.

В проведенных нами исследованиях установлено, что бóльшая часть из проявившихся на 2*D*-карте положения алмазной линии дислокаций не люминесцирует при воздействии электронного пучка. Это можно объяснить тем, что имеющие люминесценцию в катодолюминесценции дислокации не создают значительных локальных напряжений, достаточных для смещения алмазной линии в рамановском спектре алмаза. Напротив, дислокации, вызывающие локальные напряжения, которые приводят к сдвигу алмазной линии в рамановском спектре, не демонстрируют люминесцентных свойств при возбуждении электронным пучком. И это свидетельствует о различной природе данных дефектов.

Конфокальная рамановская спектроскопия позволяет проводить послойное картографирование с последующим построением сечений, что очень важно при изучении распространения вглубь образца различного рода дефектов, в том числе отдельных дислокаций.

Характерная 2*D*-картина распределения положения алмазной линии, полученная для фрагмента образца CVD-алмаза CVD4, на которой обнаружено 5 дислокаций, представлена на рис. 5. На рис. 6 представлено виртуальное вертикальное сечение этого фрагмента.

Из анализа 2*D*-картины распределения положения алмазной линии образца CVD4 (рис. 5) видно, что направление изменения максимального напряжения дислокаций 1 и 4 отличается от 2, 3 и 5. Так, направление изменения максимального напряжения у дислокаций 2, 3 и 5 параллельно диагонали образца, т. е. имеет направление $\langle 100 \rangle$, а у дислокаций 1 и 4 оно параллельно стороне образца, т. е. имеет направление $\langle 110 \rangle$.

Из литературных данных [24–26] известно, что направление изменения максимального напряжения, вы-

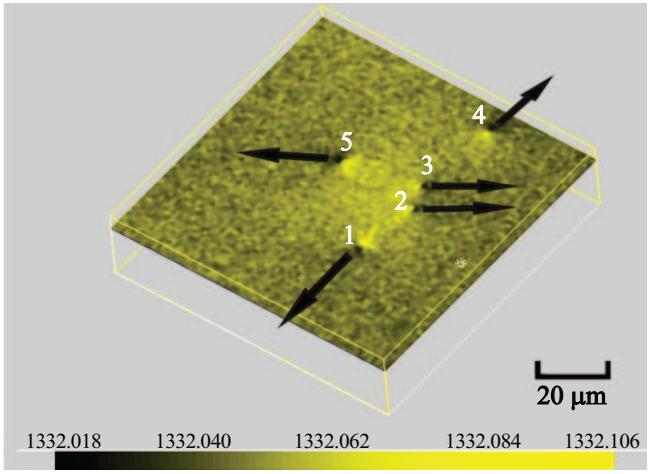


Рис. 5. 2*D*-картина распределения положения алмазной линии в виртуальном горизонтальном сечении образца CVD4.

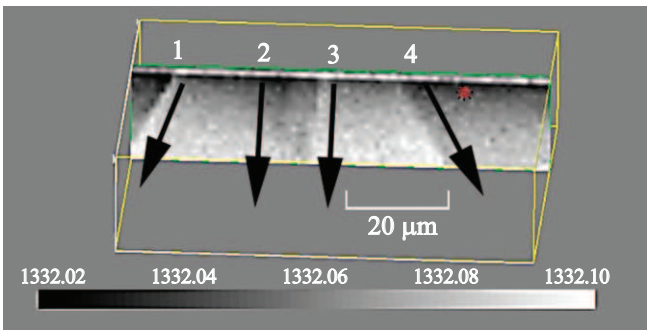


Рис. 6. Виртуальное вертикальное сечение образца CVD4.

званного дислокацией, может иметь два кристаллографических направления: вдоль направления ⟨100⟩ и вдоль направления ⟨110⟩. В случае дислокаций, у которых направление изменения максимального напряжения, вызванного ей, имеет направление ⟨100⟩ (в нашем случае — параллельно диагонали образца (дислокации 2, 3 и 5)), предполагается, что это — смешанные [001] 45-градусные дислокации. А дислокации, у которых направление изменения максимального напряжения, вызванного ей, имеет направление ⟨110⟩ (в нашем случае — параллельно стороне образца (дислокации 1 и 4)) предположительно относятся к краевым [001] дислокациям. Предполагаемые модели таких дислокаций представлены в работах [28–30].

Изучение виртуального вертикального сечения (рис. 6) позволило нам впервые выявить различие в распространении дислокаций вглубь: так, [001] 45-градусные смешанные дислокации (дислокации 2 и 3) распространяются по нормали к поверхности, тогда как [001] краевые дислокации — под некоторым углом, который не превышает 12°. Считается, что такой наклон возникает из-за зигзагообразного распространения дислокации, состоящей из микроскопических сегментов с разными углами относительно направления ⟨001⟩.

Сочетание метода конфокальной рамановской спектроскопии, поляризационной микроскопии и катодолюминесценции предоставляет комплексный подход к изучению дефектов кристаллической структуры алмаза, позволяющий выявить все ее компоненты.

2.3. Сравнение результатов исследования методами двулучепреломления, катодолюминесценции и селективного травления в водородсодержащей плазме

Для выявления связи между ямками травления и протяженными дефектами были проанализированы картины двулучепреломления образцов после проведения плазмохимического травления. Характерное изображение ямок травления на картине двулучепреломления показано на рис. 7 для образцов CVD3 и CVD5. На рис. 8 представлены ямки травления, полученные с использованием приставки дифференциально-интерференционного контраста (ДИК) для образца CVD3.

Как можно видеть из рис. 7, *a*, при увеличении 20× в центре характерных для дислокаций картин поляризационного контраста типа „песочные часы“ находится одна или несколько ямок травления (выглядят как темные точки). А при использовании объектива с увеличением 50× видно, что есть большое количество ямок травления, не вызывающих картину поляризационного контраста (рис. 7, *b*). Это может быть связано с ограниченной чувствительностью CCD-камеры микроскопа, для которой контраста изображения недостаточно для того, чтобы можно было выявить картины поляризационного контраста от отдельных дислокаций. На рис. 8 можно увидеть, что ямки различаются по виду: они бывают как с плоским дном (рис. 8, *a*) (их появление связано с травлением приповерхностных дефектов), так и с пирамидальным дном (рис. 8, *b*), которые связаны с травлением дефектов (в данном случае — дислокаций), проникающих вглубь образца.

С помощью сканирующего электронного микроскопа один и тот же участок образца CVD1 после проведения селективного плазмохимического травления в водородсодержащей плазме был изучен как с применением детектора катодолюминесценции, так и с применением детектора вторичных электронов. Сравнение полученных результатов приведено на рис. 9.

Анализ изображения участка, полученного при помощи сканирующего электронного микроскопа с использованием детектора вторичных электронов и детектора катодолюминесценции, показал, что светящиеся точки на картине катодолюминесценции не совпадают с ямками травления, по крайней мере с контрастными ямками травления (рис. 9). Это может быть объяснено тем, что проявляющиеся в виде светящихся точек на картине катодолюминесценции дислокации не вызывают сильного напряжения алмазной решетки, и поэтому в

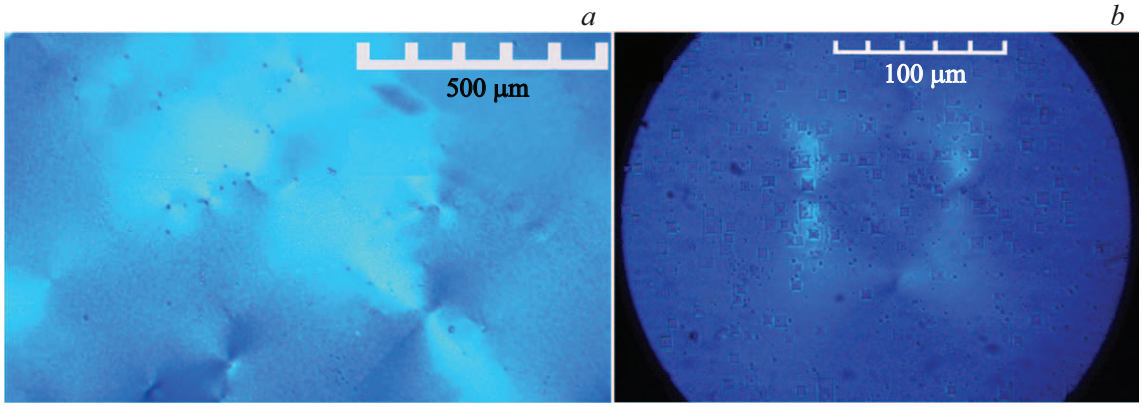


Рис. 7. Картины двулучепреломления: *a* — образец CVD3 (объектив 20×), *b* — образец CVD5 (объектив 50×) (ямки травления выглядят как маленькие темные точки при увеличении 20×, и как квадраты и маленькие темные точки при увеличении 50×).

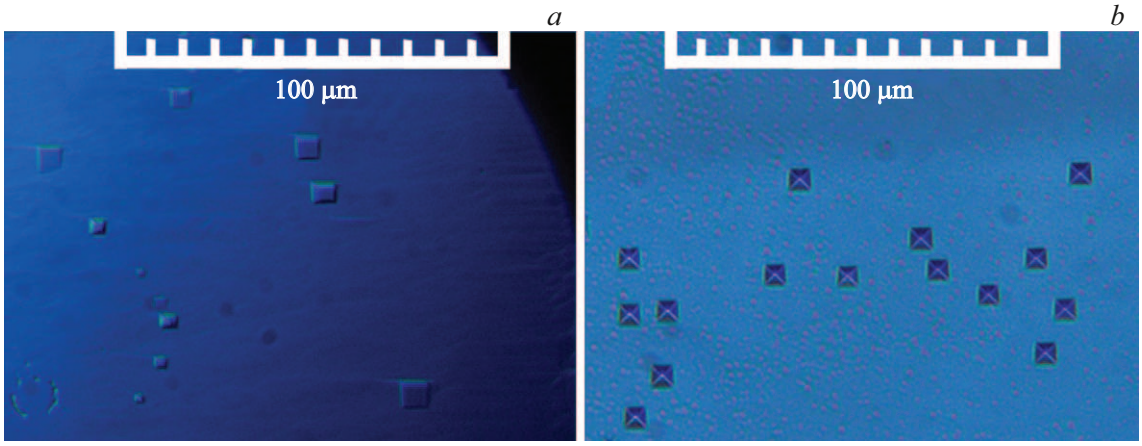


Рис. 8. Изображения двух участков образца CVD3, полученные с приставкой ДИК и объективом 100×.

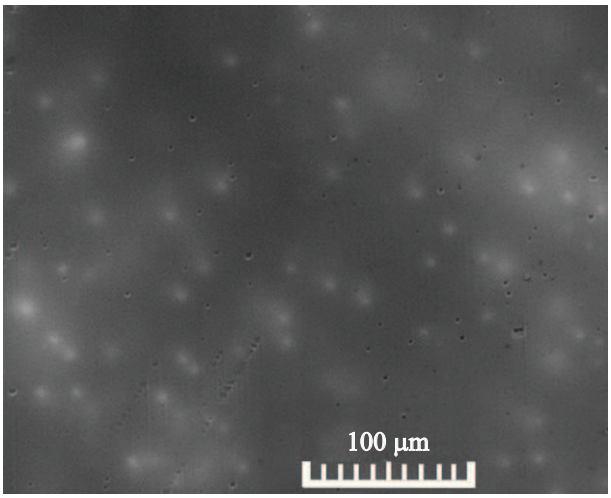


Рис. 9. Наложение картины катодолюминесценции на изображение во вторичных электронах для одного и того же участка CVD-алмаза CVD1. Дислокации, проявившиеся в катодолюминесценции — яркие пятна, ямки травления — темные точки.

месте их выхода на поверхность заметного травления не происходит.

2.4. Измерения эффективности сбора зарядов

Для измерения эффективности сбора зарядов (электронов и дырок), генерируемых в алмазе частицами высоких энергий, на ростовую сторону пленки и свободную сторону проводящей подложки магнетронным напылением при температуре образца 250 °C были нанесены сплошные металлические контакты из платины толщиной 35 nm. Чувствительный элемент с нанесенными контактами был смонтирован в специальный корпус.

Полученные амплитудные спектры образцов CVD1,CVD2 и CVD3 под облучением нейтронами с энергией 14.7 MeV приведены на рис. 10.

Амплитудные спектры образцов CVD1 и CVD2 практически идентичны и различаются лишь интегрально, что обусловлено разными размерами чувствительной области образцов. Структура амплитудного спектра образца CVD3 сильно размыта, с трудом можно выделить часть, соответствующую реакции ^{12}C $(n, \alpha 0)$ ^{9}Be, пред-

Результаты измерения эффективности сбора зарядов и концентрации дислокаций

Образец	ε_α^*, %	ε_n^{**}, %	ПШПВ***, %	Плотность дислокаций, cm^{-2}			P_{max}, GPa
				Ямки травления	Раман	Катодолюминесценция	
CVD1	96.4	96.0	4.7	$6.5 \cdot 10^5$	$9.62 \cdot 10^4$	$4.37 \cdot 10^3$	0.1
CVD2	96.5	96.1	4.5	$7.9 \cdot 10^5$	$1.15 \cdot 10^4$	$5.15 \cdot 10^3$	0.3
CVD3	72.3	76.5	14.5	$4.7 \cdot 10^5$	$1.33 \cdot 10^4$	$1.63 \cdot 10^2$	2

Примечание. $^*\varepsilon_\alpha$ — эффективность сбора заряда под облучением альфа-частицами с энергией 5.5 MeV, %; $^{**}\varepsilon_n$ — эффективность сбора заряда под облучением нейтронами с энергией 14.7 MeV, %; ***ПШПВ — полная ширина на половине высоты пика, полученного под облучением нейтронами с энергией 14.7 MeV, %.

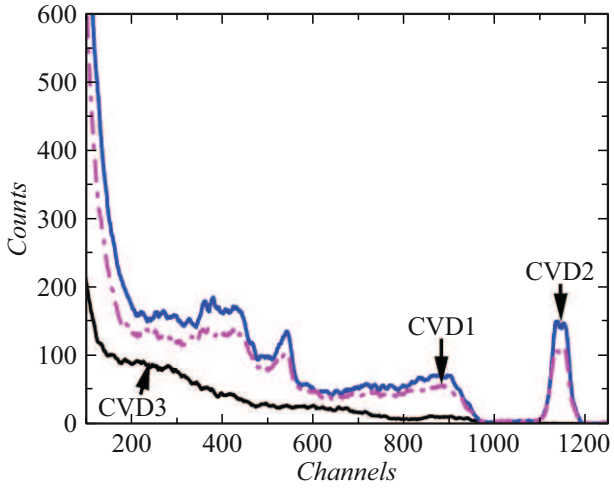


Рис. 10. Амплитудные спектры образцов CVD1, CVD2 и CVD3 под облучением нейтронами с энергией 14.7 MeV.

ставленную у образцов CVD1 и CVD2 в виде отдельно стоящего пика в высокоэнергетической области спектра. Энергетическое разрешение образцов CVD1 и CVD2 соответствует 3 %, а разрешение CVD3 соответствует 14 % при ширине нейтронной линии 3.6 %.

Определение эффективности сбора заряда и энергетического разрешения образцов также проводилось при облучении альфа-частицами образцового источника ^{241}Am с энергией ~ 5.5 MeV, и результаты измерений приведены в таблице. Следует отметить, что с помощью альфа-частиц указанные характеристики определяются только в слое толщиной $\sim 15\,\mu$m у поверхности образца, со стороны которой производят облучение, в то время как нейтронное излучение определяет детекторное качество всего объема образца (включая приповерхностный слой).

Для всех изученных образцов путем подсчета дислокаций, проявляющихся на $2D$-картинах распределения положения алмазной линии, картинах картографирования катодолюминесценции и подсчета ямок травления с остроконечным дном после проведения плазмохимического травления в водородсодержащей плазме была определена плотность дислокаций. Сравнение результатов измерения концентрации дислокаций с результатами измерения эффективности сбора зарядов (электронов и дырок), генерируемых в алмазе частицами высоких энергий, приведены в таблице.

Образец CVD3 имеет удовлетворительное качество картины катодолюминесценции и двулучепреломления в центральной зоне, на которую наносились контакты, и демонстрирует наименьшую концентрацию ямок среди исследованных образцов. Однако эффективность сбора заряда при облучении нейтронами с энергией 14.7 MeV составляет лишь 76.45 %, что является недостаточным для применения образца в качестве спектрометрического детектора.

У двух других образцов — CVD1 и CVD2 — концентрация ямок травления оказалась несколько выше. И, кроме того, у образца CVD2 картины катодолюминесценции и двулучепреломления не выглядят приемлемыми для материала детектора. Но при этом величина эффективности сбора заряда под облучением нейтронами с энергией 14.7 MeV у образцов CVD1 и CVD2 оказалась достаточно высокой и составила около 96 %.

Различие в эффективности сбора заряда обусловлено уровнем упругих напряжений в кристаллической структуре образцов. Так, в образце CVD1 величина упругого напряжения в кристаллической структуре не превышает значения 0.1 GPa в точке максимального напряжения кристаллической структуры алмаза (на картине двулучепреломления и катодолюминесценции выглядит как светящаяся маленькая крестообразная фигура), а в образце CVD2 эта величина не превышает 0.3 GPa, тогда как в образце CVD3 есть участок, проявляющийся и на картинах катодолюминесценции, и на $2D$-картах распределения сдвига алмазной линии, и на картине двулучепреломления, в котором величина локальных напряжений достигает значений ~ 2 GPa.

Как показал анализ полученных результатов, CVD-алмаз может обладать приемлемыми электрофизическими характеристиками (величина сбора заряда при облучении не меньше 90 %) только в случае, если концентрация дислокаций, полученная путем подсчета ямок травления, не превышает величины $1 \cdot 10^6\,cm^{-2}$. Однако данный количественный показатель концентрации дислокаций (при соблюдении указанного ограничения) не является определяющим фактором. Основное влияние на электрофизические свойства образца, включая эф-

фективность сбора заряда и энергетическое разрешение под воздействием ионизирующего излучения, оказывают равномерность распределения дислокаций в объеме образца и максимальное значение упругого напряжения кристаллической решетки, вызываемого различными дефектами. Последнее особенно проявляется в аномальных участках, характеризующихся либо повышенной плотностью дислокаций, либо интенсивной картиной двулучепреломления.

Заключение

Для исследования протяженных дефектов в монокристаллах алмаза использовался комплекс методов: рамановская спектроскопия, оптическая микроскопия в скрещенных поляризаторах, катодолюминесценция, получение изображения образцов при возбуждении ультрафиолетовым светом во флуоресцентном визуализаторе, использование травления в водородсодержащей плазме, включая измерение эффективности сбора заряда и энергетического разрешения под воздействием ионизирующего излучения как главного критерия качества алмазного материала для детекторов. Такое сочетание методов уникально, в литературе не рассматривалось и направлено на выбор среди них наиболее оптимальных, не требующих больших затрат времени, эффективных и надежных способов определения влияния протяженных эффектов в алмазе на сбор заряда и энергетическое разрешение алмазного материала.

Установлено, что картины фотолюминесценции, получаемые с помощью флуоресцентного визуализатора DiamondView при возбуждении ультрафиолетовым светом, и картины катодолюминесценции имеют между собой большое сходство. Таким образом, флуоресцентный визуализатор Diamond View может использоваться для экспрессного анализа дефектности кристаллической структуры материала алмазного детектора вместо дорогостоящего сканирующего электронного микроскопа.

С помощью конфокальной рамановской спектроскопии проведена оценка величины упругого напряжения в кристаллической структуре алмаза и выявлены как протяженные дефекты, так и отдельные дислокации, проходящие через всю толщу алмаза (так называемые „проникающие дислокации“).

В ходе исследования впервые установлено, что по характеру распространения вглубь обнаруженные дислокации подразделяются на два типа:

– дислокации, у которых направление изменения максимального напряжения имеет направление $\langle 110 \rangle$ (предполагаемая модель — краевая [001] дислокация), распространяются в объеме образца под углом до 12° от нормали к поверхности.

– дислокации, у которых направление изменения максимального напряжения, вызванного дислокацией, имеет направление $\langle 100 \rangle$ (предполагаемая модель — смешанная [001] 45-градусная дислокация), распространяются в объеме практически по нормали к поверхности.

Плазмохимическое травление в водородсодержащей плазме хотя и позволяет обнаружить практически все типы структурных дефектов — как приповерхностных, приводящих к появлению ямок травления с плоским дном, так и дефектов, распространяющихся в объеме алмаза и приводящих к появлению ямок травления с остроконечным пирамидальным дном, но в то же время этот метод приводит к изменению рельефа поверхности и необходимости ее повторной полировки.

Обнаружено, что дислокации, проявляющиеся на $2D$-картинах распределения сдвига алмазной линии в рамановском спектре, не совпадают по положению с дислокациями, которые выявляются на картинах катодолюминесценции в виде светящихся точек. Кроме того, положение ямок травления также не совпадает с активными в катодолюминесценции дислокациями. Это позволяет предположить, что активные в катодолюминесценции дислокации не вызывают заметного напряжение кристаллической структуры.

Показано, что эффективность сбора заряда и энергетическое разрешение для „безазотных“ CVD-алмазов под воздействием ионизирующего излучения, практически не зависят от концентрации дислокаций, если она не превышает величины $1 \cdot 10^6\,\mathrm{cm}^{-2}$.

Показано, что существенное влияние на детекторные характеристики образца оказывают величины упругого напряжения кристаллической структуры алмаза в „аномальных участках“. А именно в случае превышения некоторой критической величины упругого напряжения эффективность сбора заряда значительно снижается, даже если этот участок имеет размеры несколько десятков микрон. Так, в образце CVD3 обнаружен участок размером менее $100 \times 100\,\mu\mathrm{m}$, в котором напряжение структуры алмаза достигло 2 GPa, и это привело к тому, что эффективность сбора заряда уменьшилась значительно, до 73 %. Было обнаружено также, что этот участок окружен большим количеством дислокаций.

Для отбора алмазов, пригодных для изготовления детекторов ионизирующего излучения, предлагается следующий подход: методами микроскопии двулучепреломления, катодолюминесценции и флуоресценции выявляют аномальные участки, затем с помощью рамановской спектроскопии по величине сдвига алмазной линии оценивается величина упругого напряжения кристаллической решётки алмаза в этих участках. Именно структурное напряжение является доминирующим фактором, определяющим эффективность сбора заряда. И наконец, окончательным подтверждением пригодности исследуемого образца для изготовления из него детектора ионизирующего излучения является измерения эффективности сбора заряда и энергетического разрешения под воздействием ионизирующего излучения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного контракта от 17.04.2023 г. № Н.4к.241.09.23.1059 (Этапы 1 (2023 г.), 3 (2024 г.)).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M. Gabrysch, S. Majdi, D.J. Twitchen, J. AnIsberg. J. Appl. Phys., **109**, 063719 (2011). DOI: 10.1063/1.3554721
[2] M. Passeri, F. Pompili, B. Esposito, M. Pillon, M. Angelone, D. Marocco, G. Pagano, S. Podda, M. Riva. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect A. Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., **1010**, 165574 (2021). DOI: 10.1016/j.nima.2021.165574
[3] T. Shimaoka, S. Koizumi, J.H. Kaneko. Funct Diamond, **1** (1), 205 (2021). DOI: 10.1080/26941112.2021.2017758
[4] A.V. Krasilnikov, E.A. Azizov, A.L. Roquemore, V.S. Khrunov, K.M. Young. Rev. Sci. Instrum., **68** (1), 553 (1997). DOI: 10.1063/1.1147651
[5] A.V. Krasilnikov, V.N. Amosov, P. van Belle, O.N. Jarvis, G.J. Sadler. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., **A476** (1), 516 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(01)01618-4
[6] В.Н. Амосов, А.В. Красильников, Д.А. Скопинцев, О.Н. Джарвис, Дж.М. Адамс, К. Хаббард, С. Конрой. Приборы и техника эксперимента, **2**, 108 (2008).
[7] А.В. Красильников, Н.Б. Родионов, А.П. Большаков, В.Г. Ральченко, С.К. Вартапетов, Ю.Е. Сизов, С.А. Мещанинов, А.Г. Трапезников, В.П. Родионова, В.Н. Амосов, Р.А. Хмельницкий, А.Н. Кириченко. ЖТФ, **92** (4), 596 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52247.226-21 [A.V. Krasilnikov, N.B. Rodionov, A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, S.K. Vartapetov, Y.E. Sizov, S.A. Meschaninov, A.G. Trapeznikov, V.P. Rodionova, V.N. Amosov, R.A. Khmelnitsky, A.N. Kirichenko. Tech. Phys., **67** (4), 503 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.04.53607.226-21]
[8] M. Angelone, F. Bombarda, S. Cesaroni, M. Marinelli, A.M. Raso, C. Verona, G. Verona-Rinati. Instruments, **9** (2), 9 (2025). DOI: 10.3390/instruments9020009
[9] A. Lohstroh, P.J. Sellin, S.G. Wang, A.W. Davies, J. Parkin, R.W. Martin, P.R. Edwards. Appl. Phys. Lett., **90**, 102111 (2007). DOI: 10.1063/1.2711754
[10] S. Kono, T. Teraji, H. Kodama, A. Sawabe. Diamond Relat. Mat., **63**, 30 (2016).DOI: 10.1016/j.diamond.2016.01.020
[11] A. Boussadi, A. Tallaire, M. Kasu, J. Barjon, J. Achard. Diamond Relat. Mat., **83**, 162 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.03.005
[12] Э. Фалькевич, Э. Пульнер, И. Червоный. *Технология полупроводникового кремния* (Металлургия, М., 1992)
[13] T. Shimaoka, K. Ichikawa, S. Koizumi, K. Watanabe, T. Teraji. Phys. Status Solidi A, **216**, 1900247 (2019). DOI: 10.1002/pssa.201900247
[14] А.И. Чепуров, И.И. Федоров, В.М. Сонин. *Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования* (СО РАН, НИЦ ОИГГМ, Новосибирск, 1997)
[15] A.F. Khokhryakov, Yu.N. Palyanov. J. Cryst. Growth, **293**, 469 (2006). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.05.044
[16] J. Langer, V. Cimalla, M. Prescher, J. Ligl, B. Tegetmeyer, C. Schreyvogel, O. Ambacher. Phys. Status Solidi A, **218**, 2100035 (2021). DOI: 10.1002/pssa.202100035
[17] A. Tallaire, T. Ouisse, A. Lantreibecq, R. Cours, M. Legros, H. Bensalah, J. Barjon, V. Mille, O. Brinza, J. Achard. Cryst. Growth Des., **16** (5), 2741 (2016). DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00053
[18] N. Tsubouchi, Y. Mokuno. J. Cryst. Growth, **455**, 158 (2016). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.030
[19] P.M. Martineau, S.C. Lawson, A.J. Taylor, S.J. Quinn, D.J.F. Evans, M.J. Crowder. Gems Gemol., **40** (1), 2 (2004).
[20] L.T.M. Hoa, T. Ouisse, D. Chaussende, M. Naamoun, A. Tallaire, J. Achard. Cryst. Growth Des., **14** (11), 5761 (2014). DOI: 10.1021/cg5010193
[21] R.J. Graham, T.D. Moustakas, M.M. Disko. J. Appl. Phys., **69**, 3212 (1991). DOI: 10.1063/1.348539
[22] S.J. Pennycook, L.M. Brown, A.J. Craven. Philos. Mag. A, **41** (4), 589 (1980). DOI: 10.1080/01418618008239335
[23] A. Tallaire, T. Ouisse, A. Lantreibecq, R. Cours, M. Legros, H. Bensalah, J. Achard. Cryst. Growth Des., **16** (5), 2741 (2016). DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00053
[24] I. Friel, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, N. Perkins, D.J. Twitchen, G.A. Scarsbrook. Diamond Relat. Mat., **18** (5–8), 808 (2009). DOI: 10.1016/j.diamond.2009.01.013
[25] S.Yu. Martyushov, I.L. Shul'pina, A.A. Lomov, S.N. Polyakov. Phys. Solid State, **65** (11), 1952 (2023).
[26] M.P. Gaukroger, P.M. Martineau, M.J. Crowder, I. Friel, S.D. Williams, D.J. Twitchen. Diamond Relat. Mat., **17** (3), 262 (2008). DOI: 10.1016/j.diamond.2007.12.036
[27] A. Crisci, F. Baillet, M. Mermoux, G. Bogdan, M. Nesládek, K. Haenen. Phys. Status Solidi A, **208** (9), 2038 (2011). DOI: 10.1002/pssa.201100039
[28] N. Fujita, A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon. Phys. Status Solidi A, **203**, 3070 (2006).
[29] Y. Kato, H. Umezawa, S. Shikata, T. Teraji. Diamond Relat. Mat., **23**, 109 (2012). DOI: 10.1016/j.diamond.2012.01.024
[30] K. Ichikawa, T. Shimaoka, Y. Kato, S. Koizumi, T. Teraji. J. Appl. Phys., **128**, 155302 (2020). DOI: 10.1063/5.0022032
[31] K. Ichikawa, S. Koizumi, T. Teraji. J. Appl. Phys., **132**, 025302 (2022). DOI: 10.1063/5.0096444
[32] E.J.D. Liscia, F. Alvarez, E. Burgo, E. Halac, H. Huck, M. Reinoso, Mater. Sci. Appl., **4**, 191 (2013). http://dx.doi.org/10.4236/msa.2013.43023
[33] N. Yamamoto, J.C.H. Spence, D. Fathy. Philos. Mag. B, **49** (6), 609 (1984). DOI: 10.1080/13642818408227648
[34] P.L. Hanley, I. Kiflawi, A.R. Lang. Philos. Trans. R. Soc. London A, **284** (1324), 329 (1977).
[35] H. Yan, E. Postelnicu, T. Nguyen, S. Gallo, A. Stacey, K. Mukherjee. Appl. Phys. Lett., **124**, 102102 (2024). DOI: 10.1063/5.0186842
[36] Y. Kato, H. Umezawa, H. Yamaguchi, T. Teraji, S. Shikata. MRS Proc., **1282**, mrsf10-1282-e07-01 (2011). DOI: 10.1557/opl.2011.446
[37] M. Popov. J. Appl. Phys., **95** (10), 5509 (2004). DOI: 10.1063/1.1712018
[38] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen. Phys. Rev. B, **31** (10), 6896 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevB.31.6896