

08,09,16

Влияние электронного облучения на люминесцентные свойства иглоподобных алмазных кристаллитов

© Р.Р. Исмагилов, В.И. Клещ, А.Б. Логинов, А.Н. Чулков

МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: ismagil@polly.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 25 октября 2025 г.

В окончательной редакции 10 марта 2026 г.

Принята к публикации 11 марта 2026 г.

Представлены результаты исследования локальных изменений люминесцентных свойств алмазных кристаллитов иглоподобной формы под действием облучения электронами с энергией в диапазоне от 5 до 30 keV. Алмазные кристаллиты формировались путем осаждения углерода из активированной газовой смеси водорода и метана в составе поликристаллических текстурированных пленок, из которых они выделялись при последующем термическом окислении пленок на воздухе. При поперечных размерах около $10\ \mu\text{m}$ и длине около $100\ \mu\text{m}$ полученные индивидуальные алмазные иглы имели монокристаллическую структуру и форму правильных прямоугольных пирамид с основанием, образованным кристаллографической плоскостью (100). Изучение спектральных особенностей и пространственного распределения интенсивности катодолуминесценции (КЛ) выявило снижение интенсивности линии 389 nm при одновременном увеличении интенсивности линии 575 nm в результате облучения электронами. Обнаруженные изменения в спектрах КЛ объясняются модификацией свойств дефектов, связанных с примесями азота.

Ключевые слова: алмаз, азотно-вакансионные центры, осаждение из газовой фазы, люминесценция, облучение пучком электронов.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62947.299-25

1. Введение

Люминесценция алмаза, обусловленная присутствием примесей азота, привлекает интерес исследователей в связи с перспективами ее использования в квантовых оптических системах. Практическое применение требует обеспечения условий для контролируемого изменения такой люминесценции, включая локализацию люминесцентных центров и их концентрацию. Среди различных замечательных свойств алмаза, делающих его привлекательным для множества практических применений и исследований, в последнее время особое внимание уделяется структурным дефектам в виде азотно-вакансионных (NV) центров. Люминесцентные характеристики таких центров позволяют использовать их для создания квантово-оптических сенсоров и устройств обработки информации [1,2]. Присутствие азота в окружающей среде и близость его атомных и ионных размеров к углероду способствуют его внедрению в кристаллическую структуру алмаза [3,4]. В то же время это приводит к сложности в обеспечении контроля за пространственной локализацией центров, связанных с примесями азота [5,6]. NV-центры относятся к наиболее подробно исследованной разновидности дефектов в алмазе. Такие центры включают атомы азота, замещающие атомы углерода и расположенные в кристаллической решетке алмаза рядом с вакансией (см., например, [2–6]). NV-центры могут находиться в различных зарядовых состояниях, включая нейтральное

(NV⁰), отрицательно заряженное (NV⁻) и положительно заряженное (NV⁺). В отличие от NV⁺-центра, который не проявляет люминесценции [7], отрицательно заряженные NV⁻- и нейтральные NV⁰-центры демонстрируют интенсивную фотолуминесценцию (ФЛ), в спектре которой выделяются бесфонные линии (БФЛ) с центром около 637 и 575 nm соответственно [3,4]. При этом в спектрах катодолуминесценции (КЛ), как правило, отмечается люминесценция только в полосе, соответствующей NV⁰-состоянию, тогда как линия 637 nm значительно слабее или полностью отсутствует [8]. Такая зависимость спектральных характеристик от типа возбуждения NV⁻-центров позволяет, в частности, идентифицировать их наличие путем сравнения формы спектров КЛ и ФЛ [9]. Отсутствие (или значительное подавление) линии 637 nm обычно связывают с нестабильностью NV⁻-центров и их ионизацией под действием фотонов и электронов с высокой энергией, использование которых приводит к переходу таких центров в NV⁰-состояние [8,10]. Различные виды модификации структурных характеристик и люминесцентных свойств алмаза могут происходить в результате нагрева, например, при высокотемпературном отжиге [11–13]. Изменения в люминесценции NV-центров наблюдаются также при относительно слабых воздействиях, включая адсорбцию водорода или зарядку поверхности под действием внешнего электрического поля [14,15]. Возможности локального изменения люминесцентных свойств были

продемонстрированы с использованием лазерных [10], ионных [16] и электронных пучков [8,17–19].

В спектрах люминесценции алмаза наблюдается также линия около 389 nm, наличие которой связывается с дефектами различного вида, включая междуузельные атомы углерода или азота [20], псевдомолекулы и комплексы типа C–N [4] или C₂N [17]. Отличительной особенностью линии 389 nm является заметное изменение ее интенсивности при облучении алмаза электронами [16,17]. Одно из предлагаемых объяснений этого эффекта включает трансформацию центров, отвечающих за возникновение полосы люминесценции 389 nm, в NV-центры под воздействием электронов с энергией более 15 keV или в результате термического отжига [19]. Еще одна линия, обнаруживаемая в спектрах алмаза около 468 nm, считается признаком высокого качества алмазных пленок, получаемых осаждением из газовой фазы (chemical vapor deposition — CVD) [4]. Центры, соответствующие возникновению этой линии, связывают с атомами азота и междуузельного углерода [3]. Кроме этого, с азотом или NV-комплексами связывают также люминесценцию в полосе около 534 nm [21]. Люминесценция в других спектральных полосах обычно не рассматривается из-за ее малой интенсивности. Несмотря на общую связь люминесценции в полосах 389, 468 и 534 nm с примесями азота, сведения о трансформации таких дефектов в NV-центры отсутствуют, что может быть связано с низкой вероятностью необходимой для этого перестройки кристаллической решетки алмаза.

Таким образом, изучение чувствительности люминесцентных характеристик алмаза к воздействию электронных пучков представляет интерес как для выявления фундаментальных научных закономерностей, связанных с образованием и трансформацией дефектов, так и для решения практических задач, связанных с обеспечением контроля за их локальной концентрацией и люминесцентными свойствами. Особый интерес представляют исследования воздействия на люминесцентные свойства алмаза электронных пучков с относительно низкой энергией, которые обычно используются в растровой электронной микроскопии. В настоящей работе такие исследования производились с использованием алмаза в виде монокристаллических игл микрометрового размера. Такие кристаллиты имели форму прямоугольной призмы с квадратным основанием, имеющим кристаллографическую ориентацию (100) и поперечные размеры около 10 μm. Длина кристаллитов составляла более 100 μm, а поперечный размер в области вершины пирамиды составлял от 5 до 50 nm. Следует отметить, что эффекты, аналогичные рассматриваемым в настоящей работе, были обнаружены нами также и в образцах монокристаллического алмаза и поликристаллических пленок существенно большего размера, однако их исследование было затруднено накоплением статического заряда при облучении электронами. Алмазные иглы оказались особенно удобными для проведения систематических исследований благодаря эффективному сте-

канию статического заряда и возможности наблюдения люминесценции с различных направлений по отношению к возбуждающему пучку электронов. Различные характеристики таких иглоподобных кристаллитов были ранее подробно исследованы с помощью электронной микроскопии и дифракции, комбинационного рассеяния света (КРС), ФЛ и КЛ [22–25]. В настоящей работе была обнаружена необратимая локальная модификация люминесцентных характеристик алмазных игл в результате облучения пучком электронов с энергией в диапазоне от 5 до 30 keV. Предлагаемое объяснение наблюдаемых изменений включает структурные изменения в связанных с азотом дефектах, вызванные воздействием электронов.

2. Материалы и условия эксперимента

Алмазные иглоподобные кристаллиты, использованные в настоящей работе, были получены методом, подробно описанном в работах [22–25]. Кристаллиты формировались в ходе процесса CVD в составе текстурированных поликристаллических пленок, осаждение которых производилось на кремниевых подложках с использованием смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока. Температура подложки в процессе осаждения составляла 950 °C. Содержание метана в газовой смеси — 5%. Давление газовой смеси поддерживалось на уровне 9.5 kPa. Для активации газовой смеси использовался разряд постоянного тока, который инициировался между электродами диаметром 50 mm, изготовленными из молибдена и разделенными промежутком 40 mm. Подложки толщиной 0.5 mm с поперечными размерами 20–20 mm размещались на нижнем электроде (аноде). Непосредственно перед размещением в ростовой камере установки CVD с целью создания нуклеационных центров для ускорения роста алмаза подложки обрабатывались с помощью ультразвуковой ванночки в водной суспензии алмазного порошка с размером кристаллитов 1–5 μm. Откачка ростовой камеры перед началом процесса CVD производилась до базового давления примерно 0.2 Pa. Длительность процесса осаждения составляла 150 h. При указанных условиях получались (100)-текстурированные поликристаллические пленки, на поверхности которых с помощью оптического микроскопа были хорошо различимы зеркально гладкие грани квадратной формы, окруженные со всех сторон материалом с неопределенной формой огранки. Структурно-морфологические характеристики и спектры комбинационного рассеяния пленок были аналогичны описанным ранее [22–27].

Полученные поликристаллические пленки подвергались нагреву на воздухе при температуре 650 °C в течение 20 h, с использованием печи с автоматической стабилизацией температуры. Такая обработка приводила к селективному окислению, газификации и удалению из состава пленок низкопорядоченных форм углерода. Оставшийся после окисления материал представлял

собой совокупность кристаллитов большого размера, квадратные грани которых наблюдались на поверхности пленок. Оставшиеся на подложке кристаллиты алмаза были слабо связаны друг с другом и с подложкой. Типичные спектры КРС таких кристаллитов содержали основной пик на частоте 1332 cm^{-1} и в целом соответствовали монокристаллическому алмазу [25,26]. Отдельные кристаллиты отделялись от полученного массива и переносились на стандартные подложки из кремния, на которых они индивидуально закреплялись с использованием микроманипуляторов и локального напыления платины в двухлучевом электронно-ионном микроскопе FEI Versa 3D. Пример такого крепления алмазных игл представлен в работе [9]. Такое размещение алмазных игл позволяло проводить их точное позиционирование при проведении измерений после многократных перемещений.

Катодолуминесцентные измерения производились при комнатной температуре с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-7001F, оборудованного приставкой GATAN MonoCL3. Спектры КЛ записывались в диапазоне 350–800 nm с шагом 1 nm, равным спектральной ширине используемого в КЛ-приставке монохроматора. Время накопления сигнала в каждой спектральной точке составляло 0.6 s, а соответствующая общая длительность записи в спектральном диапазоне 350–800 nm составляла 265 s. Длительность автоматического возврата спектрометра в исходную спектральную точку составляла 50 s. При последовательной регистрации 10 спектров общее время воздействия электронного пучка с заданным ускоряющим напряжением и величиной тока составляло до 1 h.

В ходе исследований КЛ ускоряющее напряжение РЭМ устанавливалось в диапазоне от 5 до 30 kV, а ток электронного пучка находился в пределах от 10 до 100 nA. Для минимизации воздействия на исследуемый материал начальная фокусировка электронного пучка в выбранной области производилась при низком уровне общего тока в пучке (менее 1 nA). Регистрация пространственного распределения интенсивности КЛ производилась путем записи интегрального по спектру КЛ сигнала (в панхроматическом режиме), а также посредством регистрации интенсивности КЛ-излучения с длиной волны 389 и 575 nm, выделяемого монохроматором КЛ-приставки со спектральной шириной 1 nm.

3. Результаты и обсуждение

Спектры КРС, ФЛ и КЛ исследованных алмазных иглоподобных кристаллитов были аналогичны описанному в работах [22–26]. В спектрах КЛ наиболее интенсивными были БФЛ с центрами около 389, 468, 534, 575 nm, относящиеся к структурным дефектам, связанным с азотом, и полоса 738 nm, относящаяся к дефекту, связанному с кремнием. При этом в спектрах КЛ отсутствует полоса 637 nm, которая проявляется

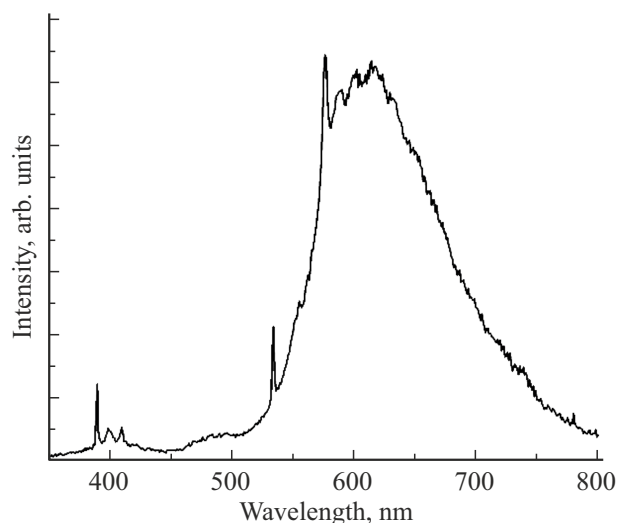


Рис. 1. Типичный спектр КЛ алмазного иглоподобного кристаллита, зарегистрированный при комнатной температуре с использованием ускоряющего напряжения 15 kV.

в спектрах ФЛ алмазных иглоподобных кристаллитов. Типичный вид спектра КЛ, зарегистрированного при ускоряющем напряжении 15 kV, представлен на рис. 1.

Серии аналогичных спектров (по 10 спектров в серии, зарегистрированных каждый с интервалом времени 315 s) были получены для различных ускоряющих напряжений в диапазоне от 5 до 30 kV. Положение и ширина линий, расположенных на 389, 468, 534 и 575 nm не изменялись заметным образом при различных ускоряющих напряжениях. В то же время интенсивность этих линий изменялась как с увеличением длительности облучения электронами, так и при изменении величины ускоряющего напряжения. Спектр, представленный на рис. 1 в качестве примера, был получен после непрерывного облучения электронным пучком при ускоряющем напряжении 10 kV в течение 30 min. Для регистрации изменений интенсивностей линий КЛ измерения для каждого значения ускоряющего напряжения производились в области на поверхности алмазной иглы, которая до этого не подвергалась воздействию электронного пучка. На рис. 2 представлен пример зависимости интенсивности указанных линий КЛ от длительности облучения электронами при ускоряющем напряжении 10 kV. При изменении величины ускоряющего напряжения характер этих зависимостей был аналогичным, а интенсивность линий КЛ изменялась, как это показано на рис. 3. Зависимости интенсивности линий КЛ от величины ускоряющего напряжения, показанные на рис. 3, были получены при измерениях в промежутки времени, соответствующий первому сканированию спектра (т.е. в первые 265 s после начала облучения электронами). При этом момент времени с начала облучения электронами, в который производилось измерение интенсивности для каждой линии определялся скоростью сканирования и

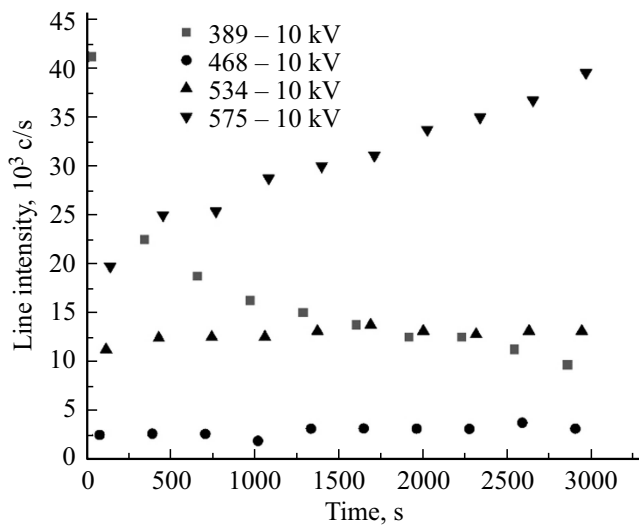


Рис. 2. Зависимости интенсивностей линий КЛ 389, 468, 534 и 575 nm от длительности облучения электронами при ускоряющем напряжении 10 kV. Величина интенсивности представлена в единицах скорости счета регистрирующей системы — количество отсчетов (с) в секунду (s).

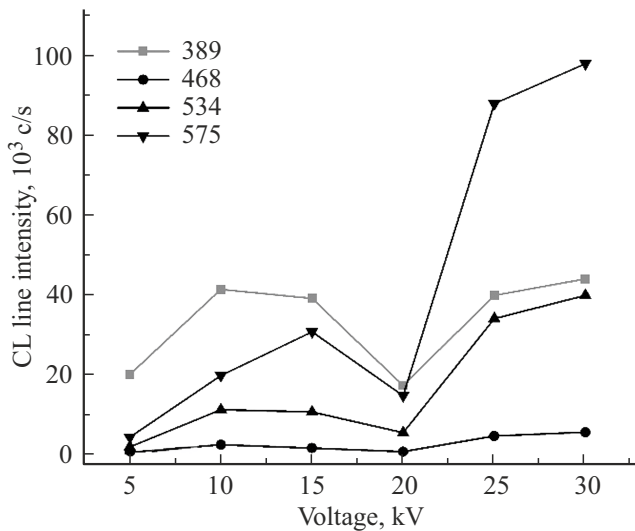


Рис. 3. Зависимости интенсивностей линий КЛ 389, 468, 534 и 575 nm от величины ускоряющего напряжения, зарегистрированные в первые 265 s после начала облучения электронами, соответствующие первому из 10 сканирований спектра в серии. Величина интенсивности представлена в единицах скорости счета регистрирующей системы — количество отсчетов (с) в секунду (s).

составлял соответственно для линии 389 nm — 24 s, для линии 468 nm — 70 s, для линии 534 nm — 109 s и для линии 575 nm — 133 s.

Зависимости интенсивности линий от времени, зарегистрированные при ускоряющем напряжении 10, 15, 20, 25 и 30 kV имели аналогичный характер и отличались только абсолютными значениями интенсивно-

стей. Также аналогичную форму имели зависимости от ускоряющего напряжения, регистрировавшиеся в ходе последующих измерений спектров (т.е. на протяжении всего периода облучения, составлявшего около 50 min). Наиболее явными в зависимостях, представленных на рис. 2, являются изменения интенсивностей линий 389 и 575 nm, которые происходят в противоположных направлениях: интенсивность линии 389 nm снижается, а интенсивность линии 575 nm увеличивается. При этом скорости изменения интенсивности этих линий существенно различаются: основное снижение интенсивности линии 389 nm происходит за первые 1000 s и затем изменяется относительно слабо, а рост интенсивности линии 575 nm происходит равномерно в течение всего периода облучения в 3000 s. Интенсивности двух других линий КЛ (468 и 534 nm) изменяются незначительно. Изменения в интенсивностях линий КЛ могут свидетельствовать об изменении концентрации соответствующих люминесцентных центров, связанных с азотом. При этом взаимная трансформация центров, соответствующих люминесценции на 389 nm, в NV⁰-центры, определяющие люминесценцию на 575 nm, представляется маловероятной из-за различия в скорости изменения соответствующих интенсивностей (см. рис. 2). Более значительные изменения интенсивности линий 389 и 575 nm отмечаются и в зависимостях от ускоряющего напряжения (рис. 3). При этом из результатов измерений, представленных на рис. 3, также следует немонотонное изменение интенсивности линий при увеличении напряжения: рост интенсивностей сменяется сначала выходом на насыщение в интервале 10–15 kV, а потом и падением при увеличении напряжения до 20 kV, которое затем сменяется существенным ростом в интервале 20–30 kV.

Анализ полученных зависимостей требует учета экспериментальных условий и особенностей регистрации КЛ с помощью системы GATAN MonoCL3. За величину интенсивности линий принималось значение сигнала (в числе отсчетов в секунду — c/s), регистрируемого в заданном спектральном диапазоне шириной 1 nm. Система регистрации КЛ обеспечивает независимость эффективности сбора оптического излучения от ускоряющего напряжения. При этом интенсивность сигнала КЛ определяется, в том числе, объемом области материала, который возбуждается электронным пучком. Этот объем можно оценить, используя формулу Канава-Окаюта [28] для протяженности области взаимодействия электронов с веществом, которая дает для алмаза величину длины взаимодействия $\sim 0.3 \mu\text{m}$ для 5 kV и $\sim 5.6 \mu\text{m}$ для 30 kV (см. таблицу).

Доза облучения определяется величиной тока пучка для каждого значения ускоряющего напряжения и выбирается из условий оптимизации фокусировки пучка. Использовавшиеся значения тока пучка приведены в таблице.

Для грубой оценки будем считать распределение электронов возбуждающего пучка однородным в сфери-

Характерные значения для протяженности области взаимодействия электронов с алмазом при различных ускоряющих напряжениях, вычисленные по формуле Канава–Окаюта, а также значения величины тока пучка при использованных значениях ускоряющего напряжения и соответствующие им значения для дозы облучения, полученные в модели изотропного сферического распределения возбуждения

Ускоряющее напряжение, kV	Размер области взаимодействия, μm	Ток пучка, nA	Доза облучения, $10^3 \text{C}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$
5	0.3	23.35	1652.5
10	0.9	44.40	116.4
15	1.8	19.25	6.3
20	2.9	16.60	1.3
25	4.2	59.75	1.5
30	5.6	49.10	0.5

ческой области с диаметром, равным размеру области возбуждения, вычисляемой в соответствии с формулой Канава–Окаюта. В этом случае плотность электронов, возбуждающих КЛ, изменяется почти на три порядка: от $\sim 1.6 \cdot 10^6$ до $\sim 0.5 \cdot 10^3 \text{C}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ при изменении величины ускоряющего напряжения от 5 до 30 kV. Несмотря на значительное изменение плотности заряда, энергия возбуждения остается примерно (в пределах одного порядка) одинаковой, что, в частности, отражается в зависимостях, представленных на рис. 3. При этом немонотонность зависимостей, представленных на рис. 3, может быть обусловлена участием нескольких эффектов, оказывающих противоположное влияние на интенсивность КЛ, вклад которых изменяется в зависимости от величины ускоряющего напряжения. К таким эффектам можно отнести изменения в процессах возбуждения и рекомбинации центров, связанных с азотом в зависимости от глубины их расположения относительно поверхности, облучаемой электронным пучком. Это обстоятельство представляется существенным в связи с тем, что, в отличие от базисной грани (100) алмазного кристаллита пирамидальной формы, которая имеет зеркально гладкую поверхность и соответствующую высокую степень кристаллографического упорядочения, боковые поверхности кристаллитов имеют высокую шероховатость, и в прилегающих к ним областях отмечается наличие дислокаций и других структурных дефектов [25]. Такие дефекты могут приводить к подавлению излучательной рекомбинации для центров, расположенных в приповерхностных слоях. Степень этого подавления (и соответствующее изменение интенсивности КЛ) может заметно снижаться при возбуждении более глубоко расположенных слоев алмаза в результате увеличения ускоряющего напряжения. Одновременно с этим концентрация примесей азота (и, соответственно, NV-центров) может возрастать с ростом дефектности материала, что будет приводить к противоположному влиянию на интенсивность КЛ (т.е. к ее снижению для слоев, расположенных на большей глубине от по-

верхности). Также более высокая теплопроводность во внутренних слоях алмаза с более высокой степенью кристаллографического упорядочения может влиять на эффективность излучательной рекомбинации и, соответственно, интенсивности КЛ [23].

Наглядное визуальное представление о происходящих изменениях в интенсивности КЛ можно получить из панхроматических изображений, примеры которых представлены на рис. 4. На этом рисунке представлены изображения базисной поверхности алмазной иглы пирамидальной формы, полученные в режиме РЭМ (рис. 4, *a*), а также в режиме регистрации суммарной интенсивности КЛ (панхроматический режим) до длительного облучения данного участка поверхности пучком электронов (рис. 4, *b*) и после облучения в течение 1 h (рис. 4, *c*). Ускоряющее напряжение при получении РЭМ- и КЛ-изображений, а также в процессе длительного облучения составляло 10 kV.

Наблюдаемые изменения состоят в увеличении интенсивности КЛ в области, подвергшейся длительному облучению электронами. Эффект локального изменения интенсивности КЛ сохранялся длительное время — заметных изменений не было зарегистрировано при контрольных измерениях, произведенных через 3 недели после облучения. Пример РЭМ-изображения для боковой поверхности алмазной иглы показан на рис. 5, *a* вместе с изображениями, демонстрирующими распределение интенсивности КЛ после длительного (1 h) локального облучения электронами при ускоряющем напряжении 30, 20 и 10 kV (верхнего, среднего и нижнего пятна соответственно). Регистрация интенсивности КЛ производилась в узком (1 nm) спектральном диапазоне на длине волны 389 nm (для рис. 5, *b*) и 575 nm (для рис. 5, *c*). Ускоряющее напряжение в процессе регистрации изображений, представленных на рис. 5, составляло 10 kV.

Изображения рис. 5, *a* и *b* показывают, что длительное (1 h) облучение электронами приводит к локальному изменению интенсивности КЛ. При этом интенсивность КЛ на длине волны 389 nm уменьшается, а интенсив-

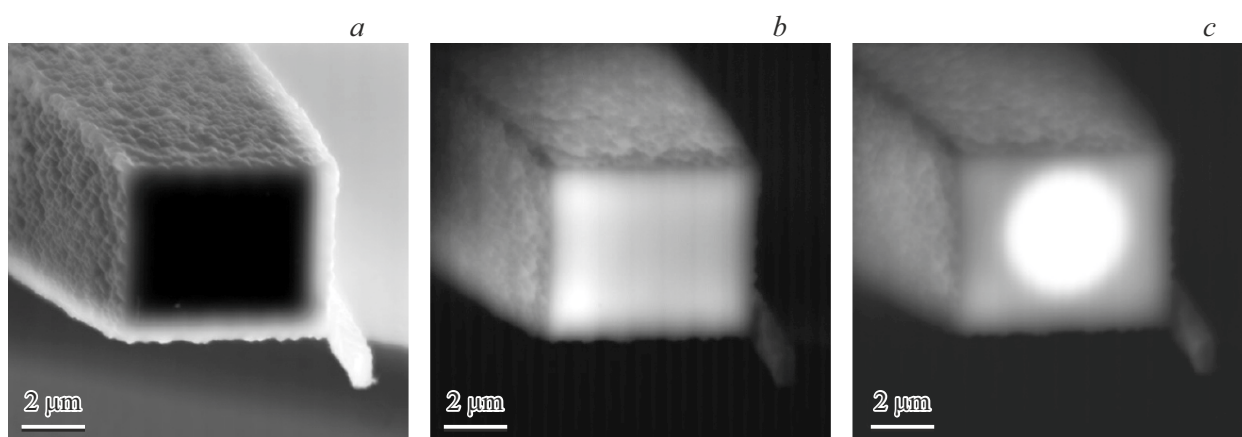


Рис. 4. Примеры изображений, полученных для базисной поверхности алмазной иглы *a*) с помощью РЭМ, *b*) в режиме регистрации панхроматического изображения без длительного локального облучения электронами и *c*) после длительного (1 h) локального облучения электронами. Ускоряющее напряжение при регистрации изображений и в процессе длительного облучения составляет 10 kV.

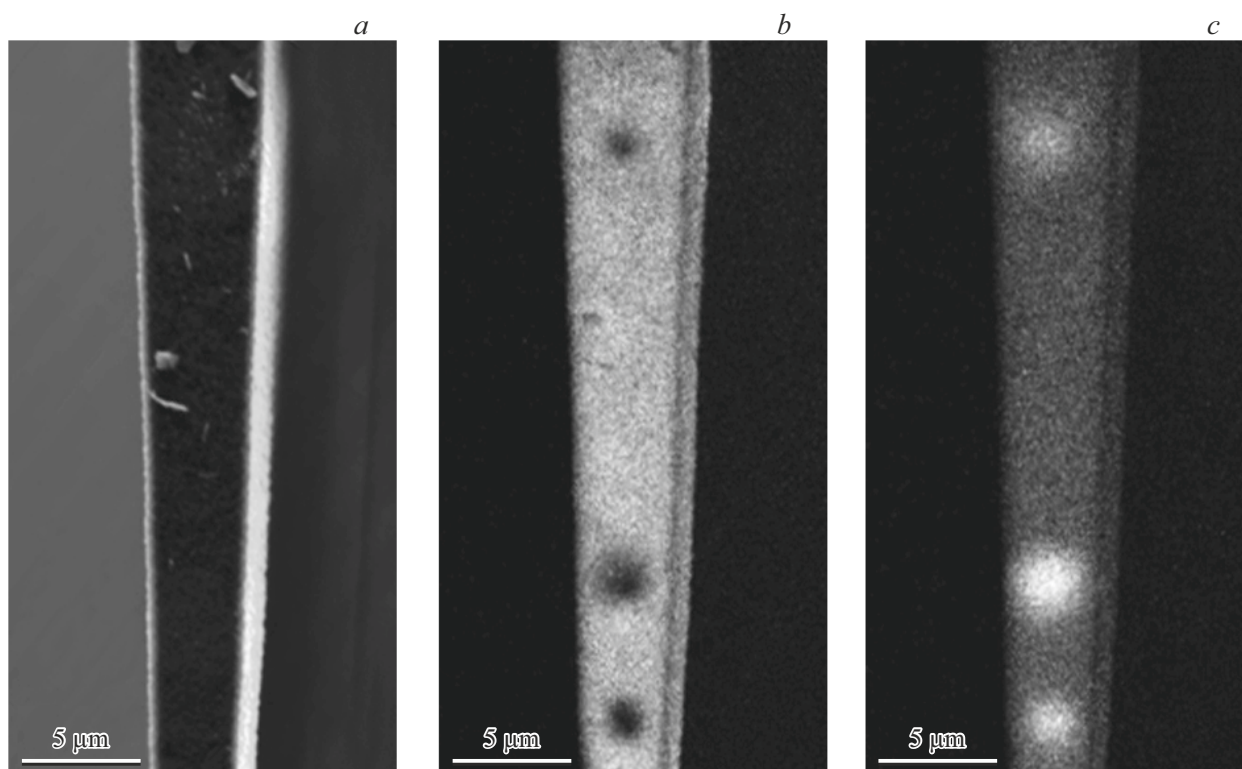


Рис. 5. Изображения боковой поверхности алмазной иглы, зарегистрированные *a*) в режиме РЭМ, а также в виде пространственного распределения КЛ в узком спектральном диапазоне (1 nm) на длине волны *b*) 389 nm и *c*) 575 nm. Перед получением изображений боковая поверхность иглы подвергалась локальному облучению электронами при ускоряющем напряжении 30 kV (для области верхнего пятна), 20 kV (для области среднего пятна) и 10 kV (для области нижнего пятна). Ускоряющее напряжение при регистрации изображений составляло 10 kV.

ность КЛ на длине волны 575 nm увеличивается (что соответствует данным, представленным на рис. 2) относительно фона, создаваемого КЛ от областей, которые не подвергались длительному облучению электронами. Как и в случае базисной поверхности иглы, эффект локального изменения КЛ сохранялся не менее 3 недель.

Изображения, аналогичные представленным на рис. 4 и 5, были получены при различных комбинациях величины ускоряющего напряжения в процессе длительного облучения и регистрации изображений. Полученные данные полностью соответствуют ожидаемым закономерностям, связанным с увеличением глубины проникновения

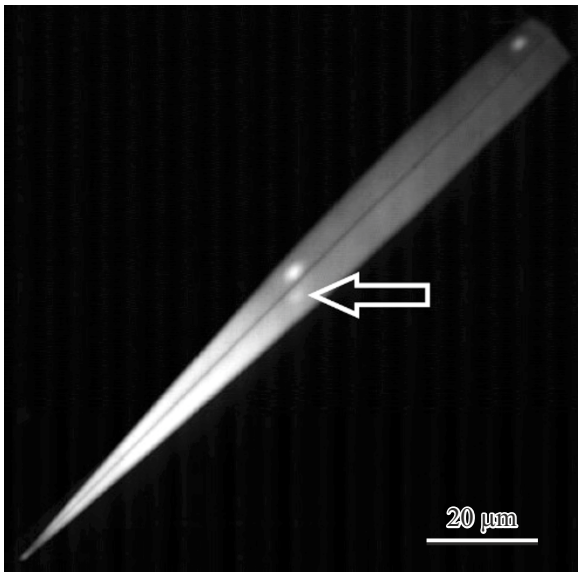


Рис. 6. Изображение алмазной иглы, полученное в режиме панхроматической регистрации интенсивности КЛ. Перед регистрацией изображения поверхность иглы подвергалась локальному облучению электронами при ускоряющем напряжении 15 кВ в течение 1 h. Регистрация изображения производилась при ускоряющем напряжении сканирующего электронного пучка 15 кВ. Стрелкой отмечена область с повышенной интенсивностью КЛ на боковой поверхности, которая не подвергалась длительному облучению электронами.

электронов и размеров области возбуждения (см. таблицу) с ростом ускоряющего напряжения в соответствии с формулой Канава–Окавама.

Область алмазной иглы, в которой происходили изменения КЛ в результате длительного облучения электронами, могла наблюдаться в направлении, перпендикулярном направлению потока этих электронов. Пример такого наблюдения представлен на рис. 6, на котором показано изображение алмазной иглы, полученное в режиме панхроматической регистрации распределения интенсивности КЛ.

На изображении отчетливо видны светлые области, расположенные на верхней поверхности, а также светлая область на боковой поверхности, отмеченная на рисунке стрелкой. Более светлые области в данном изображении соответствуют более высокой интенсивности КЛ, аналогично рис. 4 и 5. Область с повышенной интенсивностью КЛ на боковой поверхности является результатом возбуждения КЛ сканирующим электронным пучком в области, которая была модифицирована при длительном облучении электронами. Расположение этой области рядом с боковой поверхностью иглы создает условия для наблюдения КЛ. Другая аналогичная область располагается на большем расстоянии от боковой поверхности. Это приводит к снижению эффективности возбуждения КЛ при попадании сканирующего пучка на боковую поверхность. Соответственно, изображение этой области

становится менее ярким и незаметным на общем фоне. Необходимо отметить общее увеличение интенсивности КЛ (яркости изображения) у острия иглы, что может объясняться увеличением в этой области концентрации кремний-вакансионных центров и интенсивности КЛ, связанной с этими центрами [22–24].

Описанные экспериментальные результаты указывают на то, что под действием длительного (около 1 h) облучения электронами с относительно низкой энергией (в диапазоне 5–30 keV) в алмазе происходят изменения в спектрах и интенсивности люминесценции, которые указывают на изменения концентрации люминесцирующих центров, связанных с примесями азота. Необходимо отметить, что процедура изготовления образцов алмазных игл включала их длительный (около 20 h) нагрев при 650 °С, что позволяет предположить отсутствие прямой взаимосвязи нагрева, который может происходить под действием электронного пучка, с изменениями в люминесценции. Это подтверждается экспериментами по высокотемпературному отжигу алмазных игл в вакууме. Такой отжиг, производившийся при температуре 1400 и 1600 °С, не приводил к заметным изменениям в люминесцентных свойствах, включая изменения в спектрах и интенсивности КЛ при облучении электронным пучком.

Концентрация NV, связанных с неконтролируемым внедрением примесей в процессе CVD-роста была оценена ранее на уровне от 0.24 до $3.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [23]. Содержание азота может быть контролируемым образом увеличено, что приводит к росту интенсивности люминесценции [24,25]. Поскольку в настоящем исследовании содержание азота в алмазе не изменялось, увеличение интенсивности и изменение спектральных характеристик люминесценции может объясняться трансформацией свойств уже существующих азот-содержащих центров. Несколько разновидностей таких центров связывают с полосой люминесценции на 389 nm [4,17,26]. При этом имеются указания на локализацию соответствующих структурных дефектов в приповерхностной области алмазных кристаллитов [19]. Снижение интенсивности люминесценции в этой полосе может быть результатом поглощения света вновь созданными NV-центрами. Отсутствие такого поглощения для люминесценции в полосах 468 и 534 nm (рис. 2) может объясняться снижением эффективности поглощения света в этой спектральной области [29,30]. Предположение об увеличении поглощения света за счет формирования NV-центров находится в согласии с ростом интенсивности люминесценции в соответствующей им полосе 575 nm (рис. 2). Важным обстоятельством представляется то, что в данной работе увеличение интенсивности люминесценции (и соответствующей концентрации NV-центров) было обнаружено при облучении электронами с относительно низким ускоряющим напряжением (от 5 до 30 кВ) по сравнению с ранее исследованными эффектами при использовании пучков электронов с высокими энергиями в диапазоне 100–200 keV [17,18]. Причиной проявления эффектов при относительно низких энергиях воздействия может

быть сравнительно низкая концентрация примесей азота в алмазе, при уровне которой менее 500 ppm формирование NV-центров под действием пучка электронов оказывается более предпочтительным по сравнению с образованием N₂V, которое происходит при более высоких концентрациях азота или вакансий, а также требует отжига при высоких температурах [6] или само-отжига, возможного при использовании облучения с высокими энергиями и дозами [31,32].

4. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что локальное облучение электронами с энергией в диапазоне от 5 до 30 keV с общим током пучка на уровне 20–60 nA приводит к необратимым изменениям в спектрах люминесценции, связанных с азотными центрами в алмазе. Такие изменения наблюдаются в алмазных иглоподобных кристаллитах пирамидальной формы, полученных методом CVD в виде поликристаллической пленки и выделенных из ее состава с использованием селективного окисления при нагреве на воздухе. Обнаруженное изменение состоит в снижении интенсивности линии 389 nm и увеличении интенсивности линии 575 nm в спектре катодолуминесценции, которое свидетельствует о трансформации свойств и/или концентрации соответствующих центров.

Обнаруженные эффекты указывают на возможность контролируемого локального изменения люминесцентных характеристик с помощью стандартной техники РЭМ. С другой стороны, результаты проведенных исследований представляются важными и должны приниматься во внимание при интерпретации результатов исследований алмаза и структур на его основе, получаемых с применением РЭМ.

Результаты проведенного исследования могут быть использованы для локального контроля концентрации и зарядового состояния азотно-вакансионных люминесцентных центров, а также должны быть приняты во внимание при использовании электронных пучков в экспериментальных исследованиях алмазных материалов, содержащих такие центры.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Р.А. Хмельницкому и С.А. Малышину (ФИ РАН) за обеспечение технических возможностей и общее содействие в проведении катодолуминесцентных измерений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 25-12-00068.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Becher, W. Gao, S. Kar, C.D. Marciniak, T. Monz, J.G. Bartholomew, P. Goldner, H. Loh, E. Marcellina, K.E. Johnson Goh, T.S. Koh, B. Weber, Z. Mu, J.-Y. Tsai, Q. Yan, T. Huber-Loyola, S. Höfling, S. Gyger, S. Steinhauer, V. Zwiller. *Mater. Quantum. Technol.* **3**, *1*, 012501 (2023).
- [2] J.R. Weber, W.F. Koehl, J.B. Varley, A. Janotti, B.B. Buckley, C.G. Van de Walle, D.D. Awschalom. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **107**, *19*, 8513 (2010).
- [3] K. Iakubovskii, G.J. Adriaenssens. *Phys. Rev. B* **61**, *15*, 10174 (2000).
- [4] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Springer, Berlin–Heidelberg (2013). 502 p.
- [5] A. Mainwood. *Phys. Rev. B* **49**, *12*, 7934 (1994).
- [6] P. Deák, B. Aradi, M. Kaviani, T. Frauenheim, A. Gali. *Phys. Rev. B* **89**, *7*, 075203 (2014).
- [7] B. Grotz, M.V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, J.A. Garrido. *Nature Commun.* **3**, *1*, 729 (2012).
- [8] M. Solá-García, S. Meuret, T. Coenen, A. Polman. *ACS Photonics* **7**, *2*, 232 (2020).
- [9] S.A. Malykhin, J. Houard, R.R. Ismagilov, A.S. Orekhov, A. Vella, A.N. Obraztsov. *Physica Status Solidi B* **255**, *1*, 1700189 (2017).
- [10] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *New J. Phys.* **15**, *1*, 013064 (2013).
- [11] H. Kanda, X. Jia. *Diam. Relat. Mater.* **10**, *9–10*, 1665 (2001).
- [12] J. Ruan, W.J. Choyke, W.D. Partlow. *J. Appl. Phys.* **69**, *9*, 6632 (1991).
- [13] H. Sumikura, K. Hiram, K. Nishiguchi, A. Shinya, M. Notom. *APL Mater.* **8**, *3*, 031113 (2020).
- [14] M.V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, J.A. Garrido. *Phys. Rev. B* **83**, *8*, 081304(R) (2011).
- [15] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, J.-F. Roch. *Phys. Rev. B* **82**, *11*, 115449 (2010).
- [16] D. McCloskey, D. Fox, N. O'Hara, V. Usov, D. Scanlan, N. McEvoy, G.S. Duesberg, G.L.W. Cross, H.Z. Zhang, J.F. Donegan. *Appl. Phys. Lett.* **104**, *3*, 031109 (2014).
- [17] C.A. McLellan, B.A. Myers, S. Kraemer, K. Ohno, D.D. Awschalom, A.C. Bleszynski Jayich. *Nano Lett.* **16**, *4*, 2450 (2016).
- [18] D. Farfurnik, N. Alfasi, S. Masis, Y. Kauffmann, E. Farchi, Y. Romach, Y. Hovav, E. Buks, N. Bar-Gill. *Appl. Phys. Lett.* **111**, *12*, 123101 (2017).
- [19] K. Maruoka, T. Naito, O. Maida, T. Ito. *MRS Adv.* **2**, *43*, 2355 (2017).
- [20] A.T. Collins, P.J. Woad, G.S. Woods, H. Kanda. *Diam. Relat. Mater.* **2**, *2–4*, 136 (1993).
- [21] L.H. Robins, L.P. Cook, E.N. Farabaugh, A. Feldman. *Phys. Rev. B* **39**, *18*, 13367 (1989).
- [22] S. Malykhin, Y. Mindarava, R. Ismagilov, F. Jelezko, A. Obraztsov. *Diam. Relat. Mater.* **125**, 109007 (2022).

- [23] S.A. Malykhin, R.R. Ismagilov, F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, P.V. Fedotov, A. Ermakova, P. Siyushev, K.G. Kadamadze, F. Jelezko, Y.P. Rakovich, A.N. Obraztsov. *Opt. Mater.* **75**, 49 (2018).
- [24] F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, E.V. Korostylev, D.V. Klinov, K.A. Prusakov, A.A. Alekseev, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov. *J. Luminescence* **179**, 539 (2016).
- [25] A.S. Orekhov, F.T. Tuyakova, E.A. Obraztsova, A.B. Loginov, A.L. Chuvilin, A.N. Obraztsov. *Nanotechnol.* **27**, 45, 455707 (2016).
- [26] A.N. Obraztsov, P.G. Kopylov, A.L. Chuvilin, N.V. Savenko. *Diam. Relat. Mater.* **18**, 10, 1289 (2009).
- [27] A. Dementjev, R. Karpicz, B. Xu, S. Malykhin, Yu. Svirko, P. Kuzhir. *Appl. Phys. Lett.* **124**, 21, 211903 (2024).
- [28] B.G. Yacobi, D.B. Holt. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Springer (1990). 292 p.
- [29] A. Savvin, A. Dormidonov, E. Smetanina, V. Mitrokhin, E. Lipatov, D. Genin, S. Potanin, A. Yelisseyev, V. Vins. *Nature Commun.* **12**, 1, 7118 (2021).
- [30] C. Fang, W. Wang, Q. Lou, L. Chen, Y. Hu, C.-X. Shan. *Functional Diamond* **5**, 1, 2449373 (2025).
<https://doi.org/10.1080/26941112.2024.2449373>
- [31] B. Zhao, Y. Dong, S. Zhang, X. Chen, W. Zhu, F. Sun. *Chin. Opt. Lett.* **18**, 8, 080201 (2020).
- [32] S. Ishii, S. Saiki, S. Onoda, Y. Masuyama, H. Abe, T. Ohshima. *Quantum Beam Sci.* **6**, 1, 2 (2022).

Редактор Е.В. Толстякова