

Razvoj in situ postava za optičku karakterizaciju implantiranih NV centara boje u dijamantu

Žužić, Livio

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:239049>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Livio Žužić

Razvoj *in situ* postava za optičku karakterizaciju
implantiranih NV centara boje u dijamantu

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Livio Žužić

Diplomski rad

**Razvoj *in situ* postava za optičku
karakterizaciju implantiranih NV
centara boje u dijamantu**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Zdravko Siketić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2024.

Volio bih iskoristiti ovu priliku da se zahvalim ljudima bez kojih ne bih bio tu gdje jesam i bez kojih ovaj rad ne bi bio moguć.

Prije svega, neizmjereno sam zahvalan svojim roditeljima Liviju i Mirijani Žužić te sestri Liviji Žužić na neprestanoj potpori i podršci tijekom cijeloga života. Iskreno sam zahvalan barba Borisu i teti Gordani Jugovac te zrmani Maji Jugovac na podršci koju su mi pružili tokom života (i pomoći pri prepravljajući ovoga rada). Posebno sam zahvalan noniću Anđelu i noni Nataliji Jugovac koji su se brinuli o meni od malena i koji se i dalje najviše brinu o meni.

Na kraju bih se volio zahvaliti mentoru dr. sc. Zdravku Siketiću i Matiji Matijeviću, kao i svim zaposlenicima Laboratorija za interakcije ionskih snopova, na iznimnoj susretljivosti i neiscrpoj volji za prenošenjem znanja.

Hvala svima!

Razvoj *in situ* postava za optičku karakterizaciju implantiranih NV centara boje u dijamantu

Sažetak

Zahvaljujući jedinstvenim optičkim i spinskim svojstvima, centar boje dušik-vakancija (NV) u dijamantu zauzima vrlo važno mjesto u grupi razmatranih sustava koji se predlažu kao osnova za nadolazeće kvantne tehnologije. Radi svoje robustnosti te mogućnosti pouzdane inicijalizacije, manipulacije i očitavanja kvantnih stanja na sobnim temperaturama, primjenu je pronašao u području kvantne obrade podataka i komunikacija kao osnova za razvoj kvantnih bitova, u području nanotehnologija kao lokalni kvantni senzor za razne fizikalne parametre, u biotehnološkom području kao fluorescentni biomarker velike fotostabilnosti te u raznim drugim područjima. Učinkovite tehnike formacije i detekcije centara boje važan su aspekt realizacije svih nadolazećih novih tehnologija baziranih na njima. Sa svrhom objedinjena koraka formacije i detekcije centara boje, u ovom je radu prikazan razvoj novog *in situ* postava za optičku karakterizaciju NV centara boje u dijamantu. Mjerenjem ionoluminiscencije (IL) i fotoluminiscencije (PL) na monokristalnom dijamantu tipa IIa uporabom postava za detekciju luminescencije inducirane ionskim snopom (IBIL) inkorporiranog u komoru mikroprobe i konfokalnog mikroskopa te usporedbom s IL, PL i iono-fotoluminescentnim (IPL) mjerenjima na monokristalnom dijamantu tipa IIa, polikristalnom dijamantu tipa Ia i monokristalnom dijamantu tipa Ib mjerenih uporabom novorazvijenog postava za detekciju luminescencije inducirane laserom i ionskim snopom (LIBIL), ispitane su ovisnost intenziteta emisijskih linija promatranih centara o deponiranoj dozi te mogućnosti i ograničenja razvijenog postava.

Ključne riječi: NV centri boje, implantiranje ionskim snopom, otpornost na zračenje, IBIL postav, konfokalni mikroskop, razvoj *in situ* LIBIL postava

Development of *in situ* setup for optical characterization of implanted NV colour centres in diamond

Abstract

Due to its unique optical and spin properties, the nitrogen-vacancy (NV) colour center in diamond is a very important physical system expected to serve as basis for the new generation of emerging quantum technologies. Owing to its robustness and the fact that its quantum state can be initialized, manipulated and measured with high fidelity at room temperature, it has found application in quantum information processing and communications as basis for the development of qubits, in nanotechnology as a local quantum sensor for a number of physical parameters, in biotechnology as a fluorescent biomarker of high photostability and many other fields. Efficient techniques for colour center formation and detection are a crucial aspect for development of all upcoming new technologies based on them. With the purpose of unifying the steps of formation and detection of colour centers, this thesis presents the development of a new *in situ* setup for optical characterization of NV colour centers in diamonds. Ionoluminescence (IL) and photoluminescence (PL) measurements on a type IIa single crystal diamond, measured on the ion beam induced luminescence (IBIL) detection setup incorporated into the microprobe chamber and the confocal microscope, were used as a benchmark for IL, PL and iono-photoluminescence (IPL) measurements on a type IIa single crystal diamond, type Ia polycrystalline diamond and type Ib single crystal diamond measured on a newly developed laser and ion beam induced luminescence (LIBIL) detection setup. By comparing the measurements from different techniques, the dependence of emission line intensity vs fluence and radiation hardness for observed colour centers were tested along with the advantages and limitations of the newly developed setup.

Keywords: NV colour center, ion beam implantation, radiation hardness, IBIL setup, confocal microscope, development of *in situ* LIBIL setup

Sadržaj

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Uvod u temu | 1 |
| 2 | Teorijski uvod | 3 |
| 2.1 | NV ⁻ i NV ⁰ centri boje | 3 |
| 2.1.1 | Elektronska struktura | 4 |
| 2.1.2 | Optička svojstva | 5 |
| 2.1.3 | Spinska svojstva | 6 |
| 2.1.4 | Fotokonverzija NV ⁻ i NV ⁰ centara boje | 9 |
| 2.2 | Interakcija ionskog snopa s materijom | 10 |
| 2.2.1 | Izvod izraza za kočenje iona | 11 |
| 2.3 | Kratki pregled o formaciji i primjeni centara boje | 15 |
| 2.3.1 | Tehnike formacije centara boje | 15 |
| 2.3.2 | Primjena NV ⁻ centara kao kvantnih senzora | 18 |
| 3 | Eksperimentalni postav i tehnike | 21 |
| 3.1 | Akceleratorski sustav i ionska mikroproba | 21 |
| 3.1.1 | Luminescencija inducirana ionskim snopom | 23 |
| 3.2 | Konfokalna mikroskopija | 25 |
| 3.2.1 | Fotoluminescencija | 26 |
| 3.3 | Uzorci | 27 |
| 4 | Razvoj <i>in situ</i> postava za optičku karakterizaciju implantiranih centara boje | 28 |
| 4.1 | Komora za detekciju luminescencije inducirane laserom i ionskim snopom | 29 |
| 5 | Rezultati i diskusija | 33 |
| 5.1 | Ispitivanje efikasnosti LIBIL postava na monokristalnom dijamantu tipa IIa | 35 |
| 5.1.1 | IL odziv mjeren IBIL postavom inkorporiranim u komoru mikroprobe | 35 |
| 5.1.2 | PL odziv mjeren konfokalnim mikroskopom i LIBIL postavom | 38 |
| 5.1.3 | IL i IPL odzivi mjereni LIBIL postavom | 42 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.2 | IL i IPL odzivi polikristalnog dijamanta tipa Ia mjereni LIBIL postavom | 47 |
| 5.3 | IL i IPL odzivi monokristalnog dijamanta tipa Ib mjereni LIBIL postavom | 48 |
| 6 | Zaključak | 54 |
| | Literatura | 56 |

1 Uvod u temu

Razvoj modernih tehnologija vođen je težnjom i potrebom za povećanjem učinkovitosti i smanjenjem veličina sastavnih komponenata korištenih uređaja. Danas se kontinuirani napredak suočava s raznim problemima uzrokovanim kvantnomehničkim efektima, npr. tuneliranjem nosioca naboja kroz potencijalnu barijeru, ili problemi disipacije topline na malim skalama, što znatno otežava daljnje unaprjeđenje standardnih tehnika. Dosegnuta kvantnomehnička granica potaknula je razvoj nove klase uređaja za obradu informacija bazirane na kvantnoj koherenciji pojedinih naboja, spinova ili fotona. Ovaj preokret u pristupu, od minimizacije na izgradnju, leži u središtu razvoja novih računalnih, komunikacijskih i senzorskih tehnologija [1].

Dugi je niz godina znanstvena zajednica tražila prikladne kandidate koji bi mogli služiti kao kvantni bitovi (eng. *qubits*) za kvantna računala ili kvantne komunikacije i kao osnova za novu vrstu senzora [2]. Među brojnim potencijalnim opcijama, spinovi u čvrstim materijalima, a posebno optički adresirana elektronska i nukleonska spinska stanja sustava defekata u kristalima, pokazala su se kao vrlo atraktivno rješenje radi svoje robusnosti na dekoherenciju i kompatibilnosti s procesima proizvodnje na industrijskoj skali [1]. Posljednjih su godina uspješno izolirani singularni spinovi sustava defekata na atomskoj skali te se pokazala mogućnost pouzdanog inicijaliziranja, manipulacije i očitavanja njihovih kvantnih stanja. Iako realizacija punog potencijala ovog pristupa zahtijeva različite metode povezivanja više kvantnih bitova, spomenuti napredci na razini pojedinih kvantnih bitova predstavljaju vrlo važne temelje za napredak kvantnih tehnologija. Najpoznatiji predstavnici sustava defekata su centri boja (eng. *colour centers*) u dijamantu [1].

Centri boja su fotoluminescentni defekti u kristalnoj rešetci koji se sastoje od jednog ili više atoma nečistoća i/ili vakancija koji su jedinstveno prepoznatljivi svojim optičkim emisijskim i apsorpcijskim spektrima [3]. Intenzivno se proučavaju već desetljećima, s obzirom na to da su zaslužni za različite boje u dijamantima (i raznim drugim kristalima), te je do danas identificirano nekoliko stotina različitih vrsta defekata. Dok su se rana istraživanja fokusirala na svojstva (i defekte) prirodnih dijamanta, od 1950.-tih godina pozornost se prebacila na umjetno sintetizirane dijamante. Danas se, radi njihove izvanredne mehaničke tvrdoće, vodljivosti topline i optičke transparentnosti, većina proizvedenih dijamanta koristi u industriji-

ske svrhe [3].

Zahvaljujući jedinstvenim optičkim i spinskim svojstvima i nizu potencijalnih primjena, sustav defekata dušik-vakancija (eng. *nitrogen-vacancy*, NV) zauzima vrlo važan položaj u grupi razmatranih sustava [4]. Uspješna izolacija jednog NV centra u dijamantu 1997. godine i demonstracija koherentne manipulacije elektronskog spinskog stanja na 300 K 2004. godine, uz dugo vrijeme koherencije od 2 ms na 300 K i mogućnost brze manipulacije spinova (GHz) konsolidirali su NV centar kao izvanredan kandidat za daljnji razvoj kvantnih tehnologija [5]. NV centar jedan je od najistraživanijih sustav defekata u dijamantu te bismo, uz gotovo 60 godina istraživanja, očekivali da je fizika centara danas dobro poznata. Međutim, uz brojna rana objašnjenja koja se danas nanovo razmatraju i mnoga nova pitanja koja tek čekaju odgovor, istraživanje NV centara je i dandanas vrlo živo i konkurentno područje [4].

Učinkovite tehnike formacije i detekcije centara boje u dijamantima (i drugim materijalima) bitan su aspekt u realizaciji svih nadolazećih novih tehnologija baziranih na njima. Posljednjih se godina predlažu različite tehnike istraživanja, no većina se i dalje sastoji od dva odvojena koraka: tehnike formacije i tehnike detekcije NV centara. Cilj ovoga rada je razvoj novog *in situ* postava za optičku karakterizaciju NV centara boje u dijamantu prilikom implantacije ionskim snopom sa svrhom objedinjenja koraka formacije i detekcije te boljeg razumijevanja dinamike evolucije NV centara.

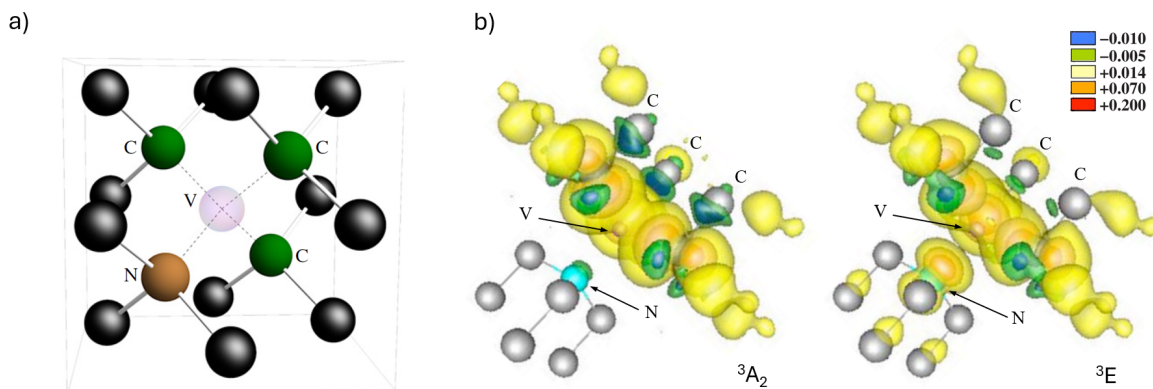
2 Teorijski uvod

U narednom su poglavlju objašnjeni osnovni pojmovi vezani uz NV centre, njihovu strukturu i svojstva, razmatrana je interakcija ionskog snopa s materijom uz prikaz izvoda klasičnog modela za kočenje iona te je dan kratak pregled formacije i primjene centara boje.

2.1 NV^- i NV^0 centri boje

Centri boje ponašaju se kao pojedinačni umjetni atomi te ih je, u usporedbi s alternativnim pristupima kao što su kvantne točke (eng. *quantum dots*), moguće proizvesti dobro definiranim metodama s konzistentno istim svojstvima. U svrhu postizanja dugih vremena koherencije čak i na sobnim temperaturama, važno je da materijal domaćin ima široki energetske procijep, kako bi se izbjegla izmjena slobodnih nosioca naboja, i visoku Debyjevu temperaturu, kako bi se izbjegla neželjena interakcija s fononima. Najčešće korišteni materijal domaćin centara boje je dijamant, s energetske procijepom od 5.5 eV i Debyeovom temperaturom od 1883 K [3, 6].

NV centar točkasti je defekt s C_{3v} simetrijom koji se sastoji od supstitucijskog atoma dušika i susjedne vakancije u kristalnoj rešetci kao što je prikazano na Slici 2.1 [a] [1–4]. S obzirom na to da NV centar ima tendenciju zarobljavanja dodatnog elektrona iz okolne kristalne rešetke, ovisno o elektronskoj strukturi razlikujemo NV^- i NV^0 centar boje.



2.1.1 Elektronska struktura

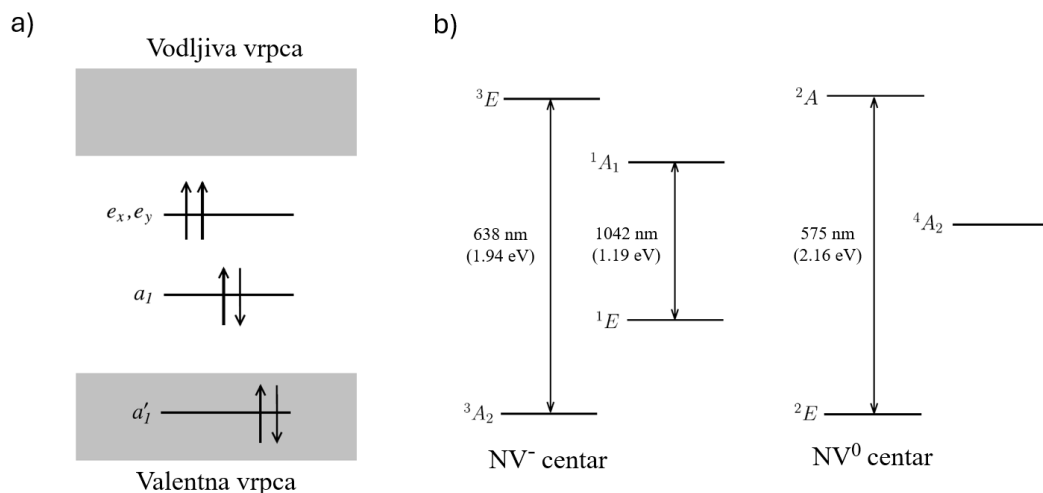
Elektronska struktura sastoji se od šest (NV^-) ili pet (NV^0) zarobljenih elektrona na lokaliziranim pseudo-atomskim stanjima zaštićenih od izmjene naboja zahvaljujući širokom energetsom procijepu dijamanta. Od pet valentnih elektrona atoma dušika, tri tvore kovalentne veze sa susjednim atomima ugljika, dok preostala dva nezvezana elektrona tvore tzv. samotni par. Na mjestu vakancije nalaze se tri nesparena elektrona (od susjednih ugljikovih atoma) od kojih dva tvore kvazi-kovalentnu vezu, dok treći ostaje nesparen. Drugim riječima, dva elektrona dolaze s atoma dušika, a tri s položaja vakancije. Posebno kod NV^- centra, šesti se elektron zarobi iz okolne kristalne rešetke gdje su uobičajeni donori drugi atomi dušika [1–3].

Kristalna os između atoma dušika i vakancije definira glavnu os NV centra (u dijamantu postoje četiri moguće orijentacije). Kao što je već spomenuto, NV centar posjeduje aksijalnu simetriju s trigonalnom piramidalnom konfiguracijom (C_{3v}) gdje tri nesparena elektrona neprestano izmjenjuju svoje položaje. Gustoća elektronskih valnih funkcija uglavnom je koncentrirana u ravnini okomitoj na glavnu os NV centra, s najvećom gustoćom na mjestu vakancije i tri susjedna atoma ugljika, kao što je prikazano na Slici 2.1 [b] [2,3]. Nespareni elektron na mjestu vakancije (jedini pravi nespareni elektron) odgovoran je za paramagnetska svojstva NV^0 centra [2].

Razmotrivši situaciju formalizmom linearne kombinacije atomskih orbitala (eng. *Linear Combination of Atomic Orbitals*, LCAO), vidljivo je da već spomenutih šest/pet elektrona NV centara zauzima dvije $A_1(a'_1, a_1)$ i degeneriranu $E(e_x, e_y)$ molekularnu orbitalu¹ kao što je prikazano na Slici 2.2 [a]. Važno je napomenuti da većina teorijskih izračuna smješta a'_1 molekularnu orbitalu unutar valentne vrpce dijamanta te se, s obzirom na to, ona može zanemariti u daljnjim razmatranjima [4]. Optička svojstva NV^- centara mogu se opisati osnovnim tripletnim stanjem 3A_2 , pobuđenim tripletnim stanjem 3E i metastabilnim stanjem koje se sastoji od dva singletna nivoa 1A_1 i 1E kao što je prikazano na Slici 2.2 [b]. Optička svojstva NV^0 centra mogu se opisati osnovnim dubletnim stanjem 2E , pobuđenim dubletnim 2A stanjem² i metastabilnim kvadripletnim 4A_2 stanjem kao što je prikazano na Slici 2.2 [b] [4,8].

¹ (a'_1, a_1, e_x, e_y) orbitale su rezultat interakcije sp^3 hibridnih orbitala tri atoma ugljika oko vakancije i sp^3 hibridne orbitale atoma dušika [4].

²Točna simetrija optički pobuđenog dubleta NV^0 centra (od mogućih 2A_1 ili 2A_2) nije poznata, što je posebice važno za uspostavu elektronske konfiguracije njegove strukture [4]. S obzirom na to, u ovom će se radu navedeno stanje označavati s 2A .



Slika 2.2: a) Prikaz spinske konfiguracije osnovnog stanja NV⁻ centra [4]. b) Shematski prikaz strukture energetskega stanja NV⁻ i NV⁰ centara uz naznačene elektronske konfiguracije pojedinog stanja [4].

U narednim dijelovima pretežito će se razmatrati svojstva NV⁻ centra s obzirom na to da je NV⁻ centar onaj koji posjeduje spomenuta izvanredna svojstva te kojeg se smatra idealnim kandidatom za nastavak razvoja kvantnih tehnologija.

2.1.2 Optička svojstva

Kao što je već spomenuto, NV⁻ centar sastoji se od osnovnog tripletnog stanja 3A_2 , pobuđenog tripletnog stanja 3E i metastabilnog stanja s dva singletna nivoa 1A_1 i 1E kao što je prikazano na Slikama 2.2 [b] i 2.3. Glavni radijativni kanal raspada između osnovnog i pobuđenog stanja ima rezonantnu valnu duljinu od 638 nm (1.94 eV), što se još naziva i direktna emisijska linija bez interakcije s fononima (eng. *Zero Phonon Line*, ZPL) [3, 4, 8, 9]. Valna duljina ZPL za NV⁰ iznosi 575 nm (2.16 eV) [3, 4, 9]. Ovi se prijelazi mogu učinkovito pobuditi pomoću većine pobuda valnih duljina ispod 635 nm i 570 nm [3], međutim samo je mali postotak fotona emitiran u obliku ZPL. Zbog interakcije osnovnog i pobuđenog stanja s vibracijama kristalne rešetke, većina opažene luminescencije dolazi u formi dodatnih fononskih brjegovina između 600 nm i 800 nm [3, 8, 10]. Optički prijelazi strogo čuvaju spin, što znači da se stanje spina ne može promijeniti tijekom prijelaza između osnovnog i pobuđenog stanja [3, 8]. Radijativno rekombinacijsko vrijeme emisijskog prijelaza (ZPL) iznosi približno 13 ns za NV⁻ centre u cjelovitom (eng. *bulk*) dijamentu³.

³Radijativno rekombinacijsko vrijeme pobuđenog stanja u nanodijamentima iznosi oko 25 ns zbog različitog indeksa refrakcije.

Rekombinacijsko vrijeme neradijativnog metastabilnog prijelaza iznosi približno 250 ns [3], što reflektira zabranjenu prirodu kanala raspada u osnovno stanje [8].

Utvrđilo se da NV centri ne pokazuju znakove fotoizbjeljivanja (eng. *photobleaching*) čak ni pod vrlo intenzivnom laserskom fotopobudom ($>10^6 \text{ Wm}^{-2}$) tijekom duljeg vremena ozračivanja. Međutim, jako lasersko osvjetljenje može uzrokovati fotokonverziju između NV^- i NV^0 centra, o čemu će biti više riječi u potpoglavlju 2.1.4 [10].

2.1.3 Spinska svojstva

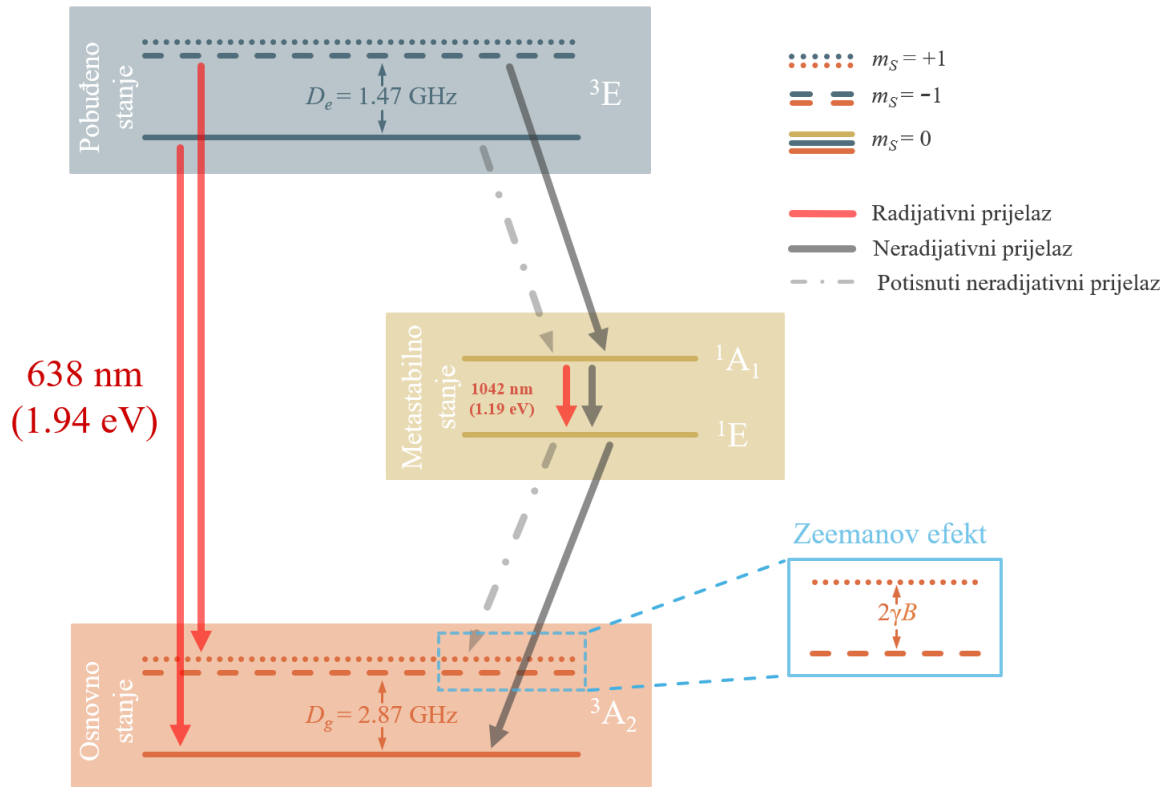
Osnovno i pobuđeno tripletno stanje (3A_2 i 3E) dodatno se dijele na tri spinska podnivoa, $m_S=0, \pm 1$. Bez prisustva vanjskog magnetskog polja, $m_S=\pm 1$ podnivoi su degenerirani i energetske više od $m_S=0$. Razlika u energiji između $m_S=0$ i $m_S=\pm 1$ podnivoa iznosi $D_g=2.87 \text{ GHz}$ za osnovno i $D_e=1.42 \text{ GHz}$ za pobuđeno stanje, gdje je D tzv. parametar cijepanje bez prisustva vanjskog magnetskog polja (eng. *zero-filed splitting*) kao što je prikazano na Slici 2.3. Ovo je uzrokovano spin-spin interakcijom nesparenih elektrona u e_x i e_y orbitalama [10].

Zahvaljujući slabom spin-orbit vezanju i visokoj Debyeovom temperaturi dijamanta, NV^- centri posjeduju duga karakteristična vremena relaksacije sustava⁴ T_1 (eng. *spin-lattice relaxation time*) koja dosežu $\sim 5 \text{ ms}$ na sobnim temperatura i vrijednosti od nekoliko sati na kriogenim temperaturama ($\sim 25 \text{ mK}$) [1]. Za pojedinačne spinove u izotopski pročišćenim uzorcima, odražavajući vremensku ovisnost magnetskih fluktuacija, vrijeme nehomogenog gubitka koherencije T_2^* prelazi $100 \mu\text{s}$ na sobnim temperaturama. Dinamičkim odpreplitanjem⁵ (eng. *Dynamical decoupling*, DD) moguće je dodatno filtrirati spektar šuma i produljiti vrijeme koherencije na vrijeme homogenog gubitka koherencije T_2 (eng. *spin-spin relaxation time*) koje iznosi nekoliko milisekundi na sobnim temperaturama i nekoliko sekundi na niskim temperaturama (ograničeno direktnim utjecajem kristalne rešetke na gubitak koherencije spinova, $T_2 \approx 0.5T_1$) [1].

Metastabilno stanje igra ključnu ulogu u magnetooptičkom ponašanju NV^- centara. Postoji određena vjerojatnost da se dogodi međusustavni prijelaz (eng. *inter-*

⁴Relaksacijsko vrijeme između $m_S=0$ i $m_S=\pm 1$ podnivoa osnovnog stanja.

⁵Tehnika kvantne kontrole koja se koristi u kvantnim računanjima za suzbijanje dekoherencije. U svojem najjednostavnijem obliku, provodi se periodičkim sekvenciranjem kontroliranih pulseva čiji je sveukupni učinak uprosječivanje neželjenih međuinterakcija sustava i okoline na nulu [11].



Slika 2.3: Shematski prikaz radijativnih i neradijativnih prijelaza između energetske stanja NV^- centra uz prikaz Zeemanovog efekta.

system crossing, ISC) iz 3E u 1A_1 stanje, ovisno o podnivoa pobuđenog stanja [10]. Prijelazi $^3E \rightarrow ^1A_1$ i $^1E \rightarrow ^3A_2$ su neradijativni, dok prijelaz $^1A_1 \rightarrow ^1E$ ima i neradijativni i infracrveni kanal raspada čiji ZPL iznosi 1042 nm (1.19 eV). [4]. Eksperimentalno je pokazano da je vjerojatnost neradijativnog prijelaza $m_S = \pm 1$ podnivoa pobuđenog stanja u singletni 1A_1 nivo metastabilnog stanja mnogo veća u usporedbi s $m_S = 0$ podnivoem pobuđenog stanja. Unutar metastabilnog stanja dolazi do radijativnog ili neradijativnog prijelaza između singletnog 1A_1 nivoa i singletnog 1E nivoa, gdje je veća vjerojatnost za neradijativni prijelaz. Sustav se zatim, iz 1E nivoa metastabilnog stanja, preferencijalno neradijativno relaksira u $m_S = 0$ podnivo osnovnog stanja, dok je neradijativni prijelaz u $m_S = \pm 1$ podnivo osnovnog stanja manje vjerojatan (Slika 2.3). Kao rezultat toga, optičkim pumpanjem moguće je preferencijalno naseliti $m_S = 0$ podnivo osnovnog stanja. Ovaj se postupak naziva i inicijalizacija stanja spina (eng. *spin state initialization*) ili optički inducirana polarizacija spina (eng. *optically induced spin polarization*). U slučaju primjene rezonantnog mikrovalnog zračenja od 2.87 GHz, dolazi do prijelaza elektronskih spinova iz $m_S = 0$ u $m_S = \pm 1$ podnivo osnovnog stanja. Nakon nekoliko ciklusa pobude, opisani će postu-

pak rezultirati padom intenzitet fotoluminescencije za 30% [10]. Razlog tome je što populacija elektrona u $m_S = \pm 1$ podnivou pobuđenog stanja ima značajno veliku vjerojatnost relaksacije dugoživećim neradijativnim kanalom raspada, dok se populacija elektrona u $m_S = 0$ podnivou pobuđenog stanja pretežito relaksira brzim radijativnim kanalom raspada [3].

U interakciji s vanjskim magnetskim poljem \vec{B} , dolazi do cijepanja degeneriranih podnivoa $m_S = \pm 1$ (Zeemanov efekt) kao što je prikazano na Slici 2.3. Intenzitet cijepanja ovisi o iznosu vanjskog magnetskog polja na način $2\gamma B \cos \theta$, gdje je γ žiromagnetski omjer elektrona, a θ kut između vektora magnetskog polja i glavne osi NV^- centra. Spomenuta se ovisnost o magnetskom polju nalazi u srži svih primjena NV^- centara kao magnetskih senzora [3, 10].

Kako bismo bolje razumjeli utjecaj različitih vanjskih perturbacija na spinska energetska stanja sustava, promatramo Hamiltonijan spina jednog NV^- centra:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}}{\hbar} = & \underbrace{D \left(S_z^2 - \frac{2}{3} \right)}_{\text{Cijepanje bez prisustva vanjskog magnetskog polja}} + \underbrace{\gamma \vec{B} \cdot \vec{S}}_{\text{Magnetska interakcija}} + \\ & + \underbrace{\epsilon_z E_z \left(S_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \epsilon_{xy} [E_x (S_x S_y + S_y S_x) + E_y (S_x^2 + S_y^2)]}_{\text{Električna interakcija}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

gdje je $D = 2.87$ GHz parametar cijepanje bez prisustva vanjskog magnetskog polja, γ već spomenuti žiromagnetski omjer elektrona, \vec{B} vektor magnetskog polja, $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$ vektor električnog polja, a ϵ_z i ϵ_{xy} konstante vezanja [3]. Dogovorno, glavna os NV^- centra je u smjeru z-osi. U navedenom su Hamiltonijanu zanemarene hiperfine interakcije sa susjednim atomima ugljika. Za slaba vanjska magnetska polja ($B \ll 100$ mT) cijepanje bez prisustva vanjskog magnetskog polja je dominantna interakcija što je i tipično za većinu eksperimenata.

Iz izraza (2.1) vidimo interakciju vanjskih perturbacija i pripadnih konstanti vezanja s promatranim spinskim sustavom. Izuzev već spomenute magnetske interakcije, uočavamo da i električno polje direktno interagira sa sustavom s vektorskom ovisnošću. Drugim riječima, NV^- centar je osjetljiv na magnitudu i orijentaciju magnetskog i električnog polja [3]. Iz izmjerenih vrijednosti konstanti vezanja danih u literaturi, poznato je da je magnetska interakcija uzrokovana Zeemanovim efektom puno izraženija u usporedbi s električnom interakcijom uzrokovane Starkovim efek-

tom [3, 4].

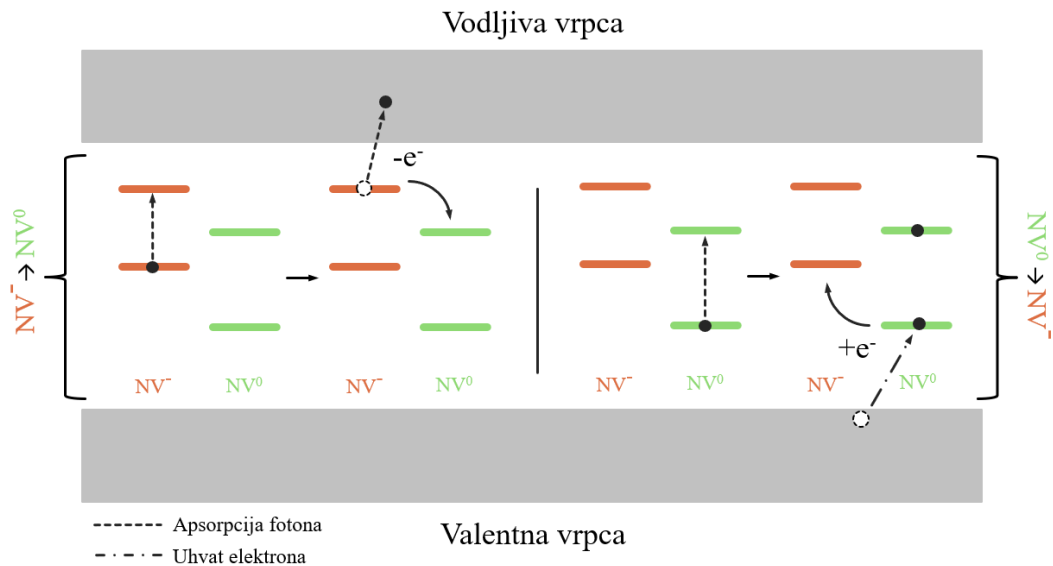
S obzirom na to da je parametar D posljedica ograničenja elektronskih valnih funkcija unutar kristalne rešetke i da je vrlo osjetljiv na kompresiju i ekspanziju kristala, kao i na vibracije atoma unutar kristalne rešetke, energetska stanja mogu perturbirati brojnim fizikalnim veličinama preko ovisnosti o D . Primjeri veličina koje utječu na D su tlak, naprezanje i temperatura [3]. Ovo znači da se, osim kao kvantni bit, NV^- centar može koristiti i kao lokalni senzor za magnetsko i električno polje, tlak, naprezanje i temperaturu [1–4].

2.1.4 Fotokonverzija NV^- i NV^0 centara boje

Fotokromizam je reverzibilan proces transformacije kemijske vrste (eng. *chemical species*) između dvije distinktno forme s različitim apsorpcijskim i emisijskim spektrima apsorpcijom fotona. Za NV centre u dijamantu, relativna koncentracija NV^- i NV^0 može se promijeniti pomakom Fermijeve energije usred neutronske/ioniske zračenja ili laserske fotopobude [10].

Današnje razumijevanje dinamike konverzije NV centara uključuje i radijativne i neradijativne prijelaze. Radijativni se prijelazi događaju između pobuđenih/osnovnih stanja NV centara i posrednih stanja u obliku vodljive/valentne vrpce dijamanta. S obzirom na to da uključuje samo inherentne vrpce kristala, odnosno ne uključuju eksplicitno donore/akceptore elektrona, očekuje se da ne ovise o koncentracijama donora/akceptora u kristalu. Radijativni prijelazi odgovaraju procesu fotokonverzije s kvadratnom ovisnošću o intenzitetu optičke pobude. Za razliku od radijativnih prijelaza, neradijativni se prijelazi događaju direktno između energetskih stanja (bez posrednih stanja), što znači da su rezultat tuneliranja elektrona između NV centara i obližnjih elektronskih donora/akceptora. Vjerojatnost tuneliranja elektrona uvelike ovisi o međusobnoj udaljenosti NV centara i/ili donora/akceptora, što ponovno ovisi o njihovim koncentracijama u materijalu. Neradijativni prijelazi odgovaraju procesu fotokonverzije s linearnom ovisnošću o intenzitetu optičke pobude [4].

Na Slici 2.4 prikazana je shema energetskog dijagrama fotoinducirane ionizacije i rekombinacije NV^- i NV^0 naspram energetskog procijepa dijamanta. Detaljna spektroskopska istraživanja pokazala su da proces konverzije NV^- u NV^0 započinje pobudom NV^- centra apsorpcijom fotona, nakon čega slijedi ponovna pobuda (već pobuđenog stanja). Ovo rezultira promoviranjem elektrona iz pobuđenog stanja NV^-



Slika 2.4: Prikaz fotoinducirane ionizacije i rekombinacije NV⁻ i NV⁰ centara [10].

centra u vodljivu vrpca dijamanta i formacijom NV⁰ centra. Konverzija NV⁰ u NV⁻ također započinje pobudom centra apsorpcijom fotona, nakon čega slijedi prijenos energije te hvatanje elektrona iz valentne vrpce, čime se formira NV⁻ centar. U ravnotežnom stanju, uz kontinuiranu lasersku fotopobudu u području od 450 nm do 610 nm, populacija NV⁻ je blizu 75% [10, 12].

U ovom potpoglavlju dan je kratak opis današnjeg razumijevanja fotokonverzije NV centara, no potrebno je naglasiti da točan mikroskopski opis nije poznat (pogotovo za neradijativne procese) što je jedno od otvorenih pitanja u istraživanju formacije i detekcije NV centara [4, 10, 12].

2.2 Interakcija ionskog snopa s materijom

Prolaz nabijenih čestica kroz materiju karakteriziran je gubitkom energije i otklonom upadnih čestica. Prosječna izgubljena energija po jedinici duljine puta naziva se kočenje iona i definirana je kao $S = -dE/dx$. Kočenje iona primarno je rezultat kumulativnog utjecaja (na ukupnom prijeđenom putu) dva procesa:

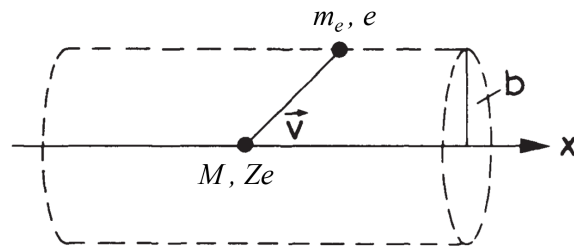
- neelastičnog raspršenja na atomskim elektronima u materijalu (elektronsko kočenje)
- elastičnog raspršenja na jezgrama atoma u materijalu (nuklearno kočenje)

što se može zapisati i kao $S = S_e + S_n$, gdje su S_e i S_n doprinosi elektronskog i nuklearnog kočenja [13, 14]. Osim navedenih, postoji i radijativni doprinos S_r koji se sastoji

od emisija Čerenkovljevog zračenje, nuklearnih reakcija i zakočnog zračenja (njem. *bremmstrahlung*), no ono se može zanemariti u jednostavnim teorijskim pristupima⁶. Prije daljnjeg teorijskog razmatranja, potrebno je napomenuti da se nabijene čestice uobičajeno dijele na lake čestice (elektrone i pozitrone) i teške čestice (protoni, mi- oni, pioni itd.)⁷.

Izraz za kočenje iona prvi je izveo N. Bohr koristeći klasične argumente te su kas- nije H. Bethe i F. Bloch izveli korigirani izraz koristeći formalizam kvantne mehanike. S obzirom na to da je Bohrov klasični model i dalje vrlo poučan u nastavku iznosimo pojednostavljeno verziju izvoda [14].

2.2.1 Izvod izraza za kočenje iona



Slika 2.5: Prikaz interakcije teške nabijene čestice s atomskim elektronom [14].

Promotrimo slučaj teške čestice mase M , naboja Ze i brzine \vec{v} koja prolazi kroz materiju i interagira s atomskim elektronom mase m_e i naboje e koji se nalazi na nekoj udaljenosti b od putanje čestice, kao što je prikazan na Slici 2.5. Pretpostavimo da je elektron slobodan i da na početku interakcije miruje. Također, pretpostavimo da je, nakon interakcije, elektron uglavnom ostao na istom mjestu i da je putanja teške čestica ostala nepromijenjena zahvaljujući puno većoj masi ($M \gg m_e$).

Energiju koju je elektron primio možemo izračunati iz njegove promjene impulsa koja je dana izrazom:

$$\Delta\vec{p} = \int \vec{F} dt = e \int \vec{E} \frac{dt}{dx} dx = e \int \vec{E} \frac{dx}{v} \quad (2.2)$$

gdje je \vec{F} Columbska sila, a \vec{E} pripadno električno polje upadne čestice. Zahvaljujući

⁶Doprinos S_r postaje značajan za vrlo lake projekte (npr. elektrone) i projekte vrlo visoke energije zbog pojave zakočnog zračenja usred interakcije projektora s električnim poljem atoma u kristalnoj rešetci.

⁷Interakciju puno težih čestice s materijom, npr. teških iona, zanemarujemo s obzirom na to da se u tom slučaju pojavljuju dodatni, kompliciraniji, efekti [14].

simetriji sustava, u izrazu (2.2) ostane samo komponenta električnog polja E_{\perp} koja je okomita na smjer gibanja čestice. Kako bismo izračunali $\int E_{\perp} dx$, koristimo Gaussov zakon te integriramo preko beskonačno dugog cilindra čije je središte na putanji čestice, a rub na položaju elektrona (Slika 2.5) na način:

$$\int E_{\perp} 2\pi b dx = \frac{Ze}{\varepsilon_0} \implies \int E_{\perp} dx = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0} \frac{Ze}{b}. \quad (2.3)$$

Uvrštavanjem dobivenog integrala u izraz (2.2), slijedi izraz za prijenos impulsa:

$$\Delta p = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{vb} \quad (2.4)$$

iz čega slijedi izraz za ukupnu energiju koju je elektron primio:

$$\Delta E(b) = \frac{\Delta p^2}{2m_e} = \frac{1}{8\pi^2\varepsilon_0^2} \frac{Z^2e^4}{m_e v^2 b^2}. \quad (2.5)$$

Nadalje, uzmemo li da je N_e gustoća elektrona u materijalu, ukupna izgubljena energija upadne čestice usred interakcije sa svim elektronima u području između b i $b + db$ i debljine dx dana je:

$$-dE(b) = \Delta E(b) N_e dV = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0^2} \frac{Z^2e^4}{m_e v} N_e \frac{db}{b} dx, \quad (2.6)$$

gdje je $dV = 2\pi b db dx$ promatrani volumni element. Kako bismo dobili ukupni gubitak energije po jedinici duljine prijeđenog puta upadne čestice, potrebno je integrirati izraz (2.6) po parametru b na intervalu $[b_{\min}, b_{\max}]$ na način:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0^2} \frac{Z^2e^4}{m_e v} N_e \ln \frac{b_{\max}}{b_{\min}}. \quad (2.7)$$

Kako bismo odrediti prirodu parametara b_{\min} i b_{\max} , moramo najprije iznijeti određene fizikalne argumente. U klasičnom pristupu, maksimalan iznos prenosive energije, u interakciji dva tijela, je prilikom čeonog sudara. U tom se slučaju, na elektron prenese energija od $\frac{1}{2}m_e(2v)^2$. Uzmemo li u obzir relativističke efekte i pretpostavku $M \gg m_e$, navedeni se izraz svodi na $2\gamma^2 m_e v^2$, gdje je $\gamma = \left(1 - \left(\frac{v^2}{c^2}\right)\right)^{-\frac{1}{2}}$. Uzmemo li u obzir da je energija koju elektron primi obrnuto proporcionalna parametru b i ubacivanjem dobivenog izraza za maksimalni prijenos energije u izraz (2.5), dobijemo izraz za parametar b_{\min} kao:

$$\frac{1}{8\pi^2\varepsilon_0^2} \frac{Z^2e^4}{m_e v^2 b_{\min}^2} = 2\gamma^2 m_e v^2 \implies b_{\min} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{\gamma m_e v^2}. \quad (2.8)$$

S ciljem određivanja b_{\max} , moramo se prisjetiti da je elektron vezan za atom s nekom orbitalnom frekvencijom ν . Kako bi elektron mogao apsorbirati energiju, perturbacija uzrokovana upadnom česticom mora biti brža od orbitalne frekvencije, odnosno vrijeme perturbacije mora biti kraće od perioda $\tau = 2\pi/\nu$. U slučaju da je to vrijeme dulje od τ , perturbacija je adijabatska i nema prijenosa energije⁸. Za promatrani slučaj interakcije upadne teške čestice i atomskog elektrona, teška čestica stvara vremenski ovisno elektromagnetsko polje na vremenskoj skali kao $\Delta t \approx b/(\gamma v)$ [15]. Uzmemo li u obzir da je karakteristično vrijeme perturbacije proporcionalno s parametrom b te da tražimo gornju granicu, iz navedene diskusije slijedi:

$$\tau = \frac{2\pi}{\bar{\nu}} = \frac{b_{\max}}{\gamma v} \implies b_{\max} = \frac{2\pi\gamma v}{\bar{\nu}}, \quad (2.9)$$

gdje smo, s obzirom na to da postoji više elektronskih vezanih stanja različitih frekvencija ν , koristili usrednjenu karakterističnu frekvenciju $\bar{\nu}$.

Naposljetku, uvrštavanjem izraza (2.8) i (2.9) u izraz (2.7) dobijemo:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0^2} \frac{Z^2e^4}{m_e v} N_e \ln \frac{8\pi^2\gamma^2 m_e v^3}{Ze^2\bar{\nu}}, \quad (2.10)$$

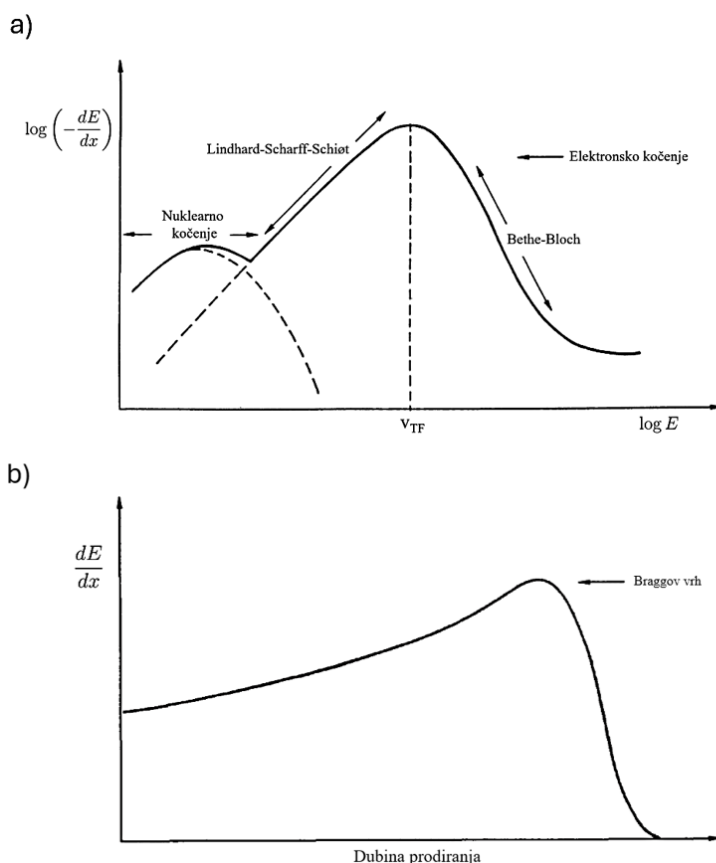
što je Bohrova formula za kočenje iona. Izraz (2.10) daje razuman opis gubitka energije teških čestica, kao što su α čestice ili teške jezgre, no nije dobar za opis čestica lakših od α čestica (npr. protona) zbog pojave kvantnih efekata. Neovisno o tome, opisani model sadrži sve bitne značajke interakcije ionskog snopa s materijom [14].

Bez izvoda, navodimo relativističku verziju Bethe-Blochove formule kočenja iona izvedenu koristeći formalizam kvantne mehanike [16]:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0^2} \frac{Z^2e^4}{m_e \beta^2 c^2} N_e \left[\ln \left(\frac{2\gamma^2 m_e \beta^2 c^2}{I} \right) - \beta^2 \right], \quad (2.11)$$

gdje je $\beta = v/c$, a I tzv. srednji ionizacijski potencijal (eng. *mean excitation potential*) koji predstavlja glavni parametar u Bethe-Blochovoj formuli. Izraz (2.11) daje dobar opis gubitka energije teških čestica, kao što su α čestice i teške jezgre, i lakših

⁸Kada je vrijeme perturbacije manje od τ , elektron možemo razmatrati kao da je slobodan, dok u slučaju kad je vrijeme perturbacije veće od τ dolazi do elastičnog raspršenja na jezgrama atoma.



Slika 2.6: a) Graf ovisnosti kočenja iona o energiji iona [17]. b) Karakterističan prikaz Bragrove krivulje ovisnosti kočenja iona dE/dx o dubini prodiranja [14].

čestice, kao što su protoni, elektroni i sl. S obzirom na to da su teorijski izračuni vrlo komplicirani, vrijednosti za I računaju se iz semi-empiričkih formula dobivenih prilagodbama na stvarna mjerenja dE/dx [14].

Važno je napomenuti da Bethe-Blochov model kočenja iona ne vrijedi na nižim energijama s obzirom na to da vrijeme perturbacije postaje usporedivo s orbitalnom frekvencijom elektrona te dolazi do neutralizacije upadnih iona. U ovom režimu više nije moguće aproksimirati elektron kao da je slobodan, već se mora uzeti u obzir i njegovo vezanje u atomu. J. Lindhard, M. Scharff i H. E. Schiøtt razvili su model kojim se može opisati interakcija iona s materijom u ovom režimu energija koji se naziva Lindhard-Scharff-Schiøtt model (LSS). Granica između LSS i Bethe-Blochovog modela je tzv. Thomas-Fermijeva brzina definirana kao $v_{TF} = Z^{\frac{2}{3}}v_B$, gdje je v_B Bohrova brzina. Odnos modela prikazan je na Slici 2.6 [a]. Na još nižim energijama vjerojatnost neutralizacije upadnih elektrona se povećava te dominantna interakcija postaje nuklearno kočenje, odnosno elastično raspršenje na jezgrama atoma (Slika 2.6 [a]) [17, 18].

Kočenje iona raste prema kraju dometa i doseže maksimum neposredno prije nego li se čestica zaustavi i energija padne na nulu. Krivulja koja opisuje gubitak energije u ovisnosti o dubini prodiranja naziva se Braggova krivulja, a maksimum krivulje Braggov vrh (Slika 2.6 [b]) [14].

Za promatrane energetske skale (MeV), elektronsko kočenje je najveći uzrok gubitka energije iona u interakciji s materijom, dok je nuklearno kočenje pretežito prisutno na kraju dometa kada upadni ioni izgube većinu energije elektronskim kočenjem. Prilikom elektronskog kočenja dolazi do prijenosa energije s čestice na atom što rezultira njegovom pobudom ili ionizacijom⁹, dok nuklearno kočenje može izbaciti atome iz kristalne rešetke i stvoriti vakancije [14, 17].

2.3 Kratki pregled o formaciji i primjeni centara boje

U narednom je potpoglavlju dan pregled formacije centara boje prilikom implantacije različitim tehnikama sinteze i ionskom implantacijom nakon rasta kristala, prikazane su simulacije interakcija ionskog snopa s materijom uz diskusiju razlika između razmatranih ionskih vrsti te je dan opis primjene NV⁻ centara kao kvantnih senzora.

2.3.1 Tehnike formacije centara boje

Centri boje mogu se proizvesti prilikom sinteze dijamanata tehnikom primjene visokog tlaka i visoke temperature (eng. *High Pressure and High Temperature*, HPHT) ili kemijskom depozicijom para (eng. *Chemical vapor deposition*, CVD) te ionskom implantacijom nakon rasta kristala. U oba slučaja moguće je proizvesti i pojedine i ansamble centara [5].

HPHT je tehnika sinteze koja teži reproducirati prirodne termodinamičke uvijete rasta dijamanata. Proces započinje postavljanjem dijamantnog zrna (centra nukleacije) na ugljikov supstrat. Sustav se zatim izlaže visokom tlaku i temperaturi što rezultira taljenjem ugljika i rastom dijamanta oko centra nukleacije. Dodavanjem različitih rastaljenih metala i katalizatora moguće je pospješiti rast kristala željenih karakteristika. Dijamanti sintetizirani HPHT tehnikom uobičajeno imaju žutu nijansu

⁹Navedeni se atomski sudari uobičajeno dijele u dvije skupine: meki (eng. *soft*) sudari u kojima je prijenos energije dovoljan za prouzročiti pobudu atoma i tvrdi (eng. *hard*) sudari u kojima je prijenos energije dovoljan za prouzročiti ionizaciju atoma [14].

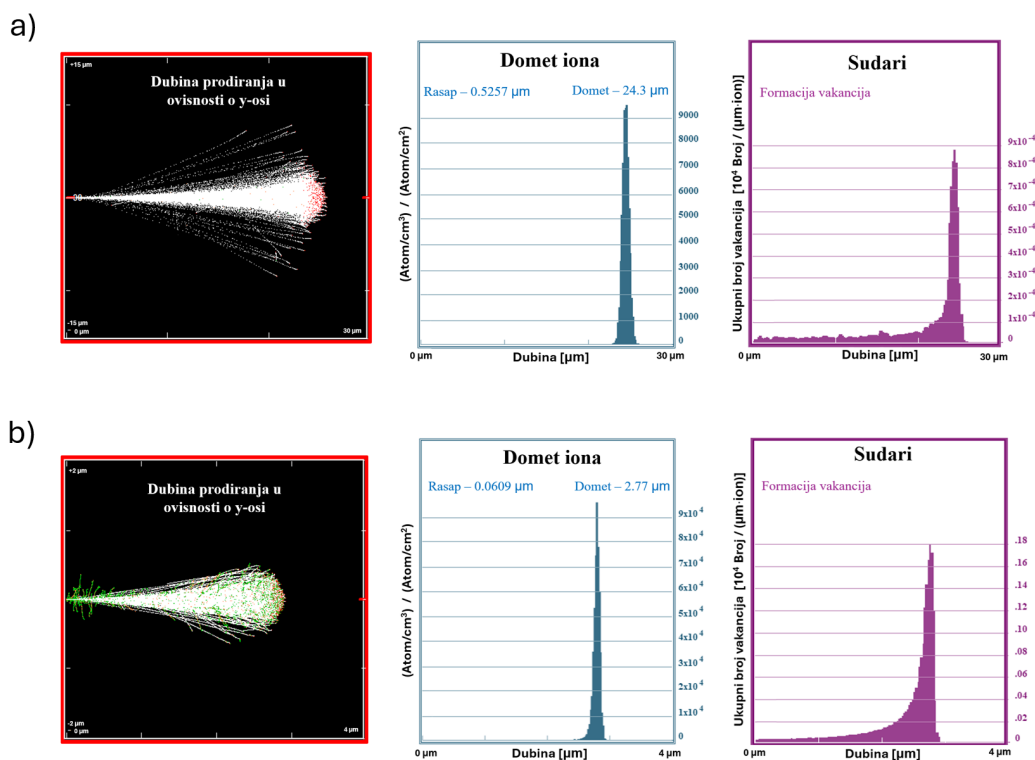
zbog dopiranja dušikom iz atmosfere [19].

CVD sinteza je tehnika sinteze koja kreće od konstitutivnih elemenata koji se u plinovitom obliku, pomoću inertnog plina, dovode do odabranog supstrata na kojem se događa rast kristala (tzv. *bottom up* tehnika sinteze) [20]. *In situ* dopiranjem različitim elementima tijekom sinteze, moguće je stvaranje centara željene orijentacije što nudi prednosti kod izrade ansambla za korištenje u magnetometriji (neporavnati centri doprinose nepoželjnom utjecaju okoline) [21]. Premda se pokazalo da ovako formirani centri imaju općenito bolja svojstva¹⁰ u usporedbi s centrima formiranih implantacijom ionskim snopom, CVD sintezom nije moguće kontrolirati lokaciju formacije centara. Dodatno, broj elemenata koji se mogu koristiti za dopiranje nije velik. Razlog tome je što se veliki atomi ne mogu lako smjestiti unutar kompaktne kristalne rešetke dijamanata prilikom rasta kristala. S obzirom na to, danas se samo lagani elementi rutinski *in situ* dopiraju tijekom sinteze [22]. Kontroliranje orijentacije defekata jedno je od najzahtjevnijih aspekata stvaranja centara boje. Premda je postignuta *in situ* dopiranjem prilikom rasta kristala, kontrola orijentacije centara uporabom tehnika implantacije nakon rasta još nije moguća. [21].

Ionska implantacija je tehnika kojom se ioni pojedinog elementa ubrzaju u čvrstu metu čime se promijene fizikalna, kemijska ili električna svojstva mete [23]. Jedina je metoda kojom se atomi nečistoća mogu uvesti u kristalnu rešetku dijamanta nakon rasta kristala. To ju čini nužnom za stvaranje centara boje čiji se sastavni elementi ne mogu ubaciti u kristalnu rešetku prilikom sinteze (s obzirom na to da nije limitirana veličinom atoma za razliku od CVD sinteze). Ionska implantacija je i jedina metoda kojom je moguće kontrolirano trodimenzionalno (3D) pozicioniranje nečistoća u dijamentu [21]. Lateralna se kontrola postiže korištenjem maski kako bi se ozračilo samo željeno područje ili fokusiranjem ionskog snopa, dok se dubinska kontrola postiže izborom kinetičke energije iona¹¹. Međutim, rasap ionskog snopa usred interakcije s atomima kristalne rešetke (eng. *ion straggling*) i usmjeravanje ionskog snopa unutar kristalne rešetke (eng. *ion channeling*) uvode neodređenosti i ograničenja u kontrolirano pozicioniranje defekata (Slika 2.7) [5, 21, 22]. Coulombska interakcija iona s atomima kristalne rešetke danas je, teorijski i eksperimentalno, dobro poznata te je pojednostavljeni model opisan u potpoglavlju 2.2 [22].

¹⁰Dulja vremena koherencije, s obzirom na to da je okolina centara nakon sinteze 'bolja' naspram okoline nakon implantacije ionskim snopom koja je puna neželjenih defekata [5].

¹¹Moguće je postići kontrolu reda veličine nanometra.



Slika 2.7: Prikaz SRIM simulacija dubine prodiranja, dometa iona i ukupnog broja sudara u dijamantu za: a) Snop H⁺ iona energije 2 MeV. b) Snop C³⁺ iona energije 6 MeV.

Implantacija ionskim snopom je uvijek bila povezana sa stvaranjem dodatnih neželjenih defekata i Frenkelovih parova¹². Zagrijavanje uzoraka mobilizira defekte i rastavlja Frenkelove parove na intersticijske atome i vakancije. Intersticijski su atomi mobilni i na sobnim temperaturama te imaju tendenciju agregiranja na površini ili uz granice zrna. Prilikom migracija kroz kristalnu rešetku, potpomažu difuziji i agregaciji atoma dušika (uvedenog prilikom CVD sinteze ili implantiranja ionskim snopom). Žarenjem (eng. *annealing*) uzorka nakon ozračivanja moguće je regenerirati kristalnu strukturu dijamanta od neželjenih defekata koji guše luminiscenciju te povećati prinos formacije centara boje. Ovo se uobičajeno radi na temperaturama većim od 600°C što predstavlja temperaturu kada neutralne vakancije postanu mobilne [2].

Na temu formacije NV centara, ionska implantacija ima dvojaku ulogu. Prva je implantacija željenih iona u kristalnu rešetku (npr. dušika ako nije već uveden prilikom sintezom), dok je druga formacija vakancija uzduž putanje tih istih iona prilikom implantacije. Žarenjem uzoraka dolazi do mobilizacije vakancija nastalih prilikom

¹²Točkasti defekti u kristalnoj rešetci koji nastaju pomakom atoma sa svojeg mjesta u kristalnoj rešetci na obližnje intersticijsko mjesto te za sobom ostave vakanciju [24].

implantacije što povećava vjerojatnost formacije NV centara [2, 5, 22]. Na Slici 2.7 prikazana je simulacija zaustavljanja i dometa iona u materiji (eng. *Stopping and Range of Ions in Matter*, SRIM)¹³ za upadne snopove H⁺ iona energije 2 MeV i C³⁺ iona energije 6 MeV u dijamantu. Vidljivo je da H⁺ ioni prodiru $\sim 24.3 \mu\text{m}$ u dijamant, dok C³⁺ $\sim 2.77 \mu\text{m}$. Razlog tome je što su ioni C³⁺ mnogo veći i masivniji što vodi na manju dubinu prodiranja u usporedbi s H⁺ ionima te popratni manji rasap. Također, može se uočiti da se više vakancija formira po implantiranom ionu za snop C³⁺ iona naspram snopa H⁺ iona, što znači da će i formacija neželjenih defekata biti brža za snop C³⁺ iona. Formirane su vakancije prostorno rasprostranjenije za snop H⁺ iona s obzirom na to da H⁺ ioni imaju veći domet i veći rasap naspram C³⁺ iona te se sama formacija odvija kroz cijelu putanju iona.

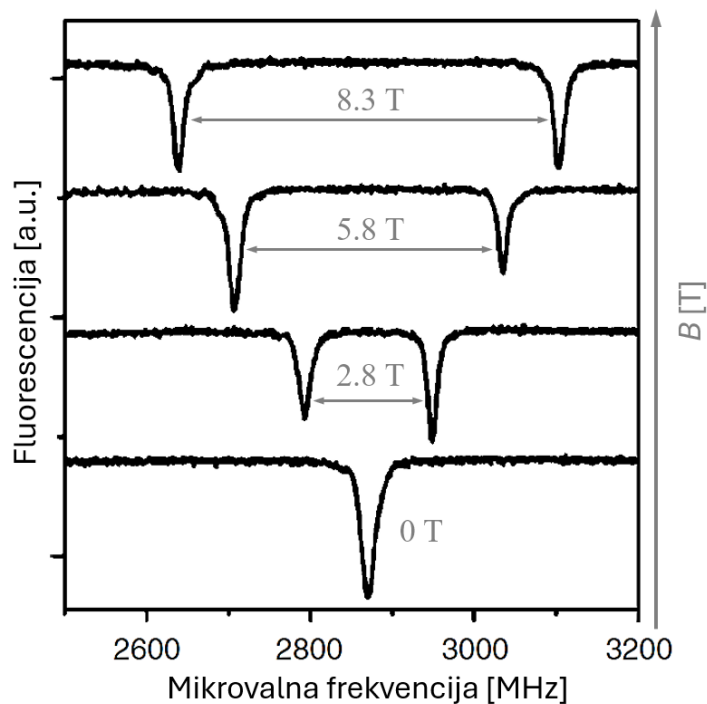
Neki od učestalijih fotoluminescentnih centara boje koji se mogu pojaviti prilikom ionske implantacije su: neutralne vakancije (GR1) sa ZPL na 741 nm (1.67 eV) i negativne vakancije (ND1) sa ZPL na 394 nm (3.15 eV) [10] te sustavi dva supstitucijska atoma dušika i vakancije (H3) sa ZPL na 503 nm (2.46 eV) i sustavi s tri supstitucijska atoma dušika i vakancije (N3) sa ZPL 415 nm (2.99 eV) [10]. Emisijska linija na 503 nm se alternativno pripisuje 3H centru koji se asocira sa strukturom od dva susjedna intersticijska atoma ugljika [9].

2.3.2 Primjena NV⁻ centara kao kvantnih senzora

NV⁻ centar je pronašao široku primjenu u raznim znanstvenim i tehnološkim granama. Raspon primjena kreće se od uporabe u kvantnim informacijskim tehnologijama, kvantnim računalima i kvantnim komunikacijskim tehnologijama te uporabi kao senzora za magnetsko polje, električno polje, temperaturu, naprezanje i ostalih fizikalnih parametara [26]. Za primjenu u raznim kvantnim tehnologijama pretežito se koriste pojedinačni centri, dok se za primjenu u izradi senzora pretežito koriste ansambli centara.

Zahvaljujući već spomenutim magnetnooptičkim svojstvima, NV⁻ je pogodan za analizu optički detektiranom magnetskom rezonancijom (eng. *Optically Detected Magnetic Resonance*, ODMR). To je tehnika dvostruke rezonancije koja omogućava

¹³SRIM je programski paket koji se sastoji od programa za računanje kočenja i dometa iona u različitim materijalima. Baza programskog paketa je program za računanje transporta iona u materiji (eng. *Transport of Ions in Matter*, TRIM) koji pomoću Monte Carlo simulacija računa interakcije između upadnih iona i mete [25].



Slika 2.8: ODMR spektar singularnog NV^- centra u dijamantu u prisutnosti vanjskog magnetskog polja [10].

detekciju prijelaza između elektronskih spinskih podnivoa mjerenjem optičkog odziva sustava. Tehnika je toliko moćna da se njome može povećati osjetljivost odziva elektronske paramagnetske rezonancije (eng. *Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) za nekoliko redova veličine. Mjerenjem ovisnosti optičkog odziva i primijenjenog mikrovalnog zračenja za različita magnetska polja moguće je detektirati cijepanje $m_S = \pm 1$ podnivoa osnovnog stanja što daje uvid o jačini vanjskog magnetskog polja (Slika 2.8). S obzirom na to da je parametar D ovisan o temperaturi, tlaku i naprezanju, mjerenjem ODMR spektara moguće je dobiti lokalni uvid o vrijednostima navedenih parametra na atomskoj skali [3, 26].

Navedene primjene dokazuju da je NV^- centar jedan od najsvestranijih kvantnih senzora u suvremenim istraživanjima [26]. Neovisno o tome, postoje brojni neriješeni problemi na temu njegove sustavne formacije. Stohastička priroda procesa ionske implantacije vodi na Poissonovu raspodjelu broja implantiranih iona, drugim riječima, vrlo je teško implantirati samo jedan ion i biti siguran u to. Osim toga, vjerojatnost formacije centara boje je vrlo mala. Kada bismo htjeli proizvesti jedan centar, optimalan rezultat bismo dobili prilagodbom parametara ionskog snopa i deponirane doze (eng. *fluence*) tako da se u nekom vremenskom intervalu, u prosijeku, implantira samo jedan ion. Ovo rezultira vjerojatnošću implantacije jednog iona od

37%¹⁴ [21]. S obzirom na to, potrebno je raditi na novim metodama detekcije signala implantiranih iona i povećanju vjerojatnosti stvaranja NV centara.

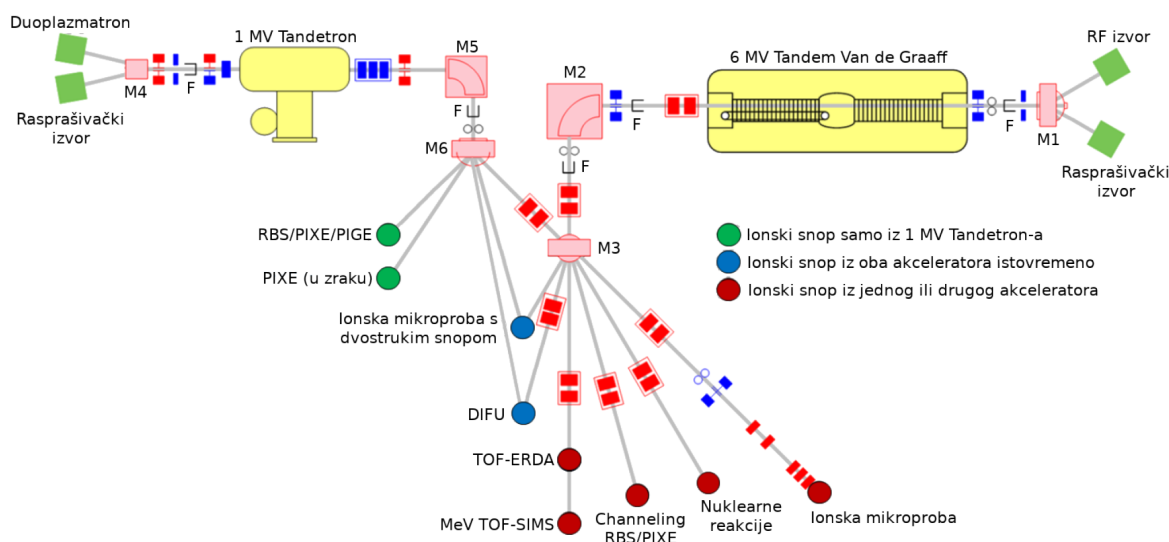
To nas navodi na razvoj sustava koji objedinjuje korak formacije i detekcije sa svrhom boljeg razumijevanja dinamike nastajanja i evolucije NV centara.

¹⁴Npr., za formaciju savršene matrice od 10 kvantnih bitova bilo bi potrebno 20 800 pokušaja [21].

3 Eksperimentalni postav i tehnike

Mjerenja u sklopu ovog rada napravljena su u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković (IRB) i u Centru za napredne laserske tehnike na Institutu za fiziku (IF) u Zagrebu.

3.1 Akceleratori sustav i ionska mikroproba

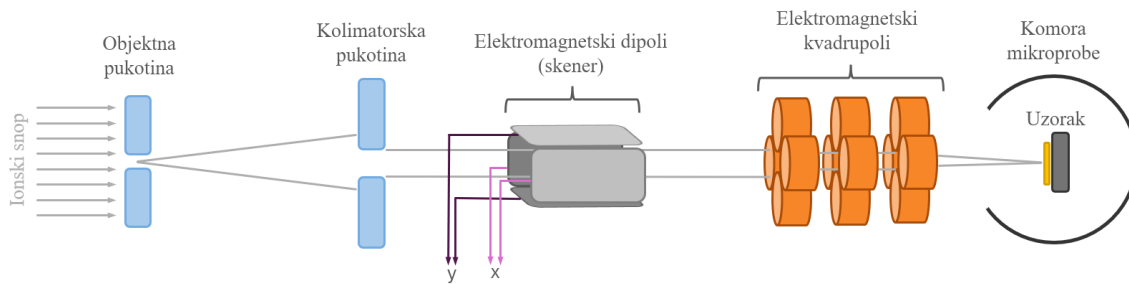


Slika 3.1: Shematski prikaz akceleratori sustava u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na IRB-u [27].

Laboratorij za interakcije ionskih snopova opremljen je s dva elektrostatička akceleratora: 6.0 MV HVEC EN Tandem Van de Graaff (VDG) i 1.0 MV HVE Tandetron, i devet eksperimentalnih linija, kao što je prikazano na Slici 3.1.

VDG akcelerator opremljen je s dva ionska izvora: Alphasross - radiofrekventni izvor s izmjenom naboja za He^- ione i rasprašivački MC-SNICS (eng. *Multi-Cathode Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*) za različite vrste negativnih iona (H^- , L^- , C^- itd.). Tandetron akcelerator je, također, opremljen s dva ionska izvora: Duoplazmatron - izvor s direktnom ekstrakcijom za He^+ ione koji se interakcijom s parama natrija pretvore u He^- ione i rasprašivački izvor SNICS za ostale negativne ione (H^- , Li^- , C^- itd.).

Ionski snop željenih karakteristika (energije i naboja) postiže se tako da se u jednom od navedenih izvora proizvede snop negativnih iona koji se ubrza prema pozitivnom visokonaponskom terminalu unutar akceleratora. Na terminalu se, interakcijom



Slika 3.2: Shematski prikaz eksperimentalne linije ionske mikroprobe [28].

snopa i tzv. *stripper plina* (mješavine N_2 i CO_2 plinova na niskom tlaku), "skidaju" dva ili više elektrona s negativnih iona. Kao rezultat toga, negativni ioni postanu pozitivni te se, sada pozitivni ioni, ponovno ubrzaju od pozitivnog terminala prema drugom kraju akceleratora. S obzirom na to da prilikom procesa "skidanja" elektrona postoji raspodjela vjerojatnosti nastanka određenih nabojnih stanja, potrebno je razdvojiti ione željenih karakteristika od ostatka u dobivenom snopu. Selekcija se radi pomoću analizatorskog magneta (eng. *analyzing magnet*, M2/M5 na Slici 3.1) koji zakreće za 90° samo ione željenih karakteristika, odnosno magnetske rigidnosti $R = B\rho \sim \sqrt{mE}/q$, gdje je B iznos vanjskog magnetskog polja, ρ radijus zakretanja iona, m masa iona, q nabojno stanje iona, a E energija iona¹⁵. Nakon prolaska kroz analizatorski magnet, snop se fokusira pomoću elektromagnetskih kvadrupola te dolazi do preklopnog magneta (eng. *switching magnet*, M3/M6 na Slici 3.1) koji skreće ionski snop u određenu eksperimentalnu liniju. Upotrebom tzv. Faradayevih čaša (eng. *Faraday cup*, F na Slici 3.1) moguće je mjeriti struju snopa (broj iona određenog naboja u vremenu) pri ulazu u akcelerator, pri izlazu iz akceleratora, nakon zakretanja pomoću analizatorskog magneta te u samim eksperimentalnim komorama. Cijeli se akceleratori sustav nalazi na visokom vakuumu od $\sim 10^{-4}$ Pa.

Shematski prikaz eksperimentalne linije ionske mikroprobe na kojoj su rađena mjerenja dan je na Slici 3.2. Ionski snop najprije prolazi kroz tzv. objektnu pukotinu (eng. *object slit*) koja "reže" snop i definira veličinu objekta koji se kasnije fokusira. Nakon toga, snop prolazi kroz kolimatorsku pukotinu (eng. *collimator slit*) koja kolimira i dodatno "reže" snop. Sustavom elektromagnetskih kvadrupola (konfiguriranih u dublet ili triplet) moguće je fokusirati snop do mikrometarskih dimenzija. Konačna dimenzija upadnog snopa na uzorku ovisi omjeru veličine objektno pukotine i de-

¹⁵Energija iona dana je izrazom $E \sim (1 + q)V$, gdje je V napon na terminalu. Također, sila kojom magnetsko polje \vec{B} djeluje na naboj q dana je s $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$.

magnifikacije elektromagnetskih kvadrupola. Pomoću sustava dva elektromagnetska dipola (za x i y os), tzv. skenera, moguće je upravljati snopom u x i y smjeru te raditi dvodimenzionalne mape uzoraka. Skenirano područje ima oblik pravokutnika ($m \times n$) s maksimalnom veličinom od oko $1 \times 1 \text{ mm}^2$.

U ovom su radu korišteni snopovi H^+ iona energije 2 MeV i C^{3+} iona energije 6 MeV proizvedeni pomoću VDG akceleratora.

3.1.1 Luminescencija inducirana ionskim snopom

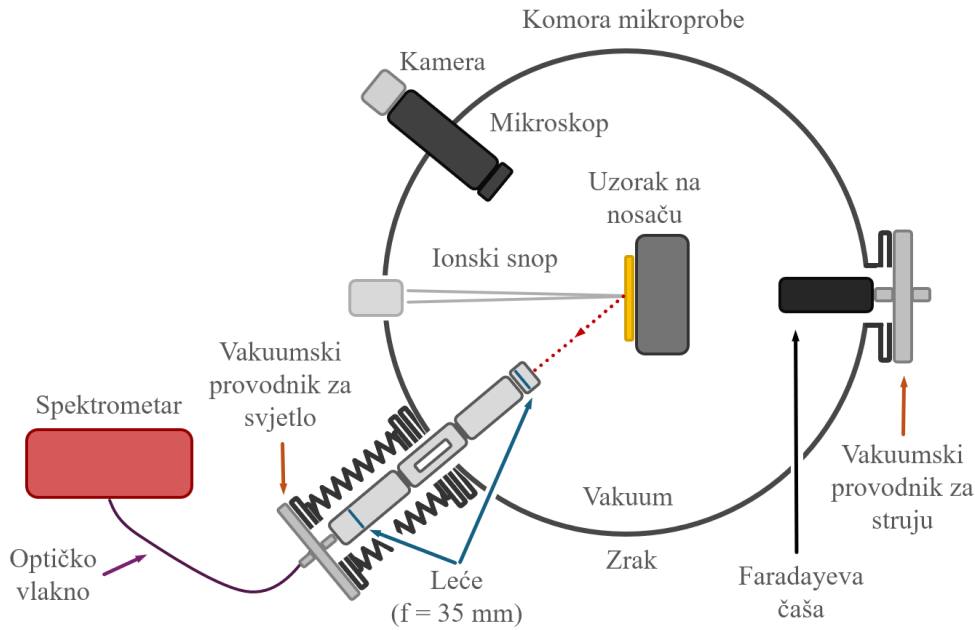
Luminescencija inducirana ionskim snopom (eng. *Ion Beam Induced Luminescence*, IBIL) ili ionoluminescencija (eng. *Ionoluminescence*, IL) vrsta je luminescencije¹⁶ proizročena interakcijom ionskog snopa s materijom. Emisija svjetlosti uzrokovana je različitim mehanizmima te je jedan od njih opisan u potpoglavlju 2.2.1.

Kao što je već diskutirano, interakcijom iona s atomima kristalne rešetke dolazi do prijenosa energije na atomske elektrone što uzrokuje njihov prijelaz u pobuđeno stanje. Relaksacija sustava rezultira emisijom svjetlosti u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom dijelu spektara. Ovisno o intenzitetu i valnoj duljini emitirane svjetlosti, moguće je dobiti informaciju o kemijskim vezama prisutnih elemenata ili defektima unutar kristalne rešetke [29, 30].

Iako se luminescencija emitira izotropno u svim smjerovima, radi prostornog ograničenja eksperimentalnog postava, signal se može prikupiti samo iz određenog prostornog kuta. S obzirom na to, učinkovitost prikupljanja signala limitirana je geometrijom eksperimentalnog postava. Također, ozračivanje uzoraka prilikom mjerenja uvodi neželjene defekte u sustav koje guše luminiscenciju. Povećavanjem intenziteta snopa (povećavanjem struje i/ili smanjenjem površine snopa) ili produljenjem vremena prikupljanja signala (a time i vremena ozračivanja) moguće je poboljšati signala, no jače struje i dulje vrijeme ozračivanja puno brže uvode neželjene defekte koje degradiraju uzorak [30, 31].

IBIL postav inkorporiran je u komoru mikroprobe kao što je prikazano na Slici 3.3. Signal se prikuplja optičkim sustavom plankoveksnih leća (2x Thorlabs UV Fused Silica - $\varnothing = 25.4 \text{ mm}$, $f = 35 \text{ mm}$), koje služe za kolimiranje i fokusiranje/prikupljanje svjetlosti, postavljenog pod 51° u odnosu normalu uzorka, dok je sam uzorak rotiran

¹⁶Spontana emisija elektromagnetskog zračenja uzrokovana prijenosom određenog tipa energije (interakcijom s ionima, svjetlošću i sl.) [8].



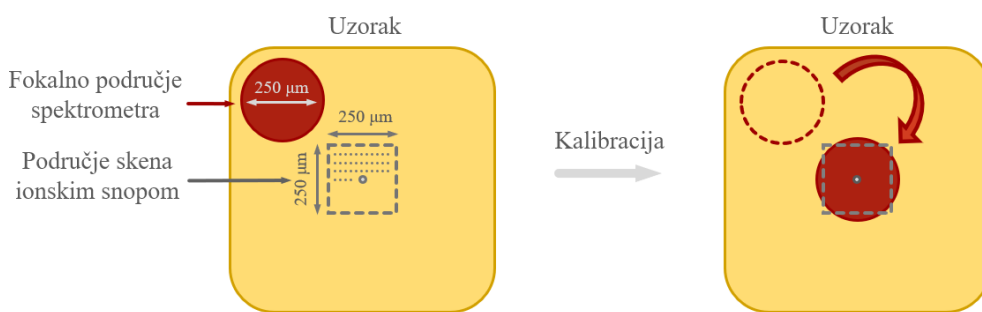
Slika 3.3: Shematski prikaz IBIL postava inkorporiranog u komoru mikroprobe.

za 45° u odnosu na upadni snop. Prikupljeni se signal zatim izvodi iz vakuumske komore pomoću vakuumnog provodnika za svjetlo (Thorlabs Ultra-High-Vacuum Fiber Feedthrough, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$). Optičkim vlaknom ($\varnothing = 200 \mu\text{m}$) signal se odvodi iz vakuumnog provodnika za svjetlo u spektrometar (Ocean Optics HR400) čije je mjerno područje između 200 nm i 1100 nm s rezolucijom od ~ 3.5 nm. Pomoću elastičnih tombaka moguće je kontrolirati kut upada spektrometra na uzorak.

Kalibracija optičkog sustava leća i položaja ionskog snopa radi se na način da se prvo odredi željeno područje skena ionskim snopom. Zatim se monokromatski izvor svjetlosti (OPTIKA CLD-01) spoji na sustav leća (prilikom kalibracije spektrometar je odspojen) te se fokalno područje spektrometra pomakne tako da se preklopi s područjem skena kao što je prikazano na Slici 3.4. Fokalno područje spektrometra ima promjer $\sim 250 \mu\text{m}$.

Cijeli je sustav spojen na računalo. Prikupljanje podataka provodilo se programom Ocean Optics SpectraSuite. Skeniranje ionskim snopom kontroliralo se programom SPECTOR koji je razvijen na IRB-u [32].

Ako drugačije nije navedeno, mjerenja su rađena u visokom vakuumu na $\sim 10^{-4}$ Pa, s fokusiranim snopom (fokusiranim elektromagnetskim kvadrupolima u standardnoj tripletnoj konfiguraciji) veličine na uzorku $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, veličine skeniranog područja od $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ te brzinom skeniranja od $180 \mu\text{s}/\text{piksel}$. Vrijeme akvizicije



Slika 3.4: Shematski prikaz kalibracije IBIL postava.

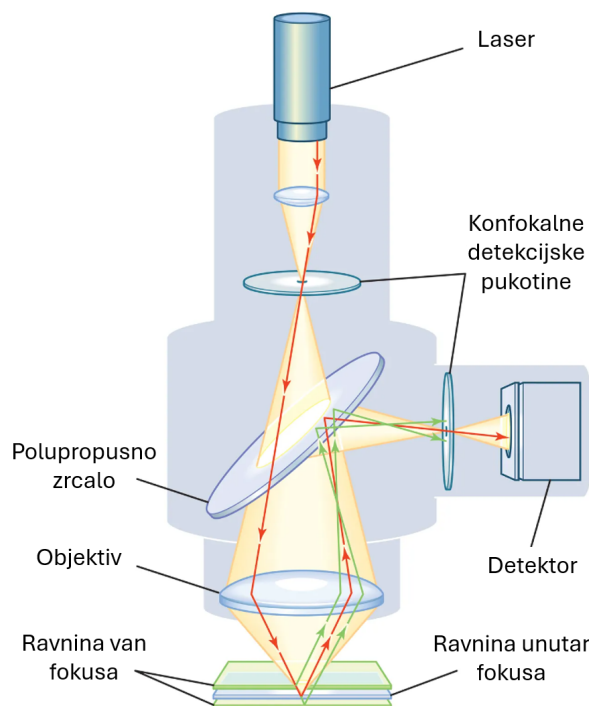
signala iznosilo je 3 s uz usrednjavanje dva spektra (6 s za ukupan spektar). Vrijeme akvizicije i brzina skena podešeni su tako da je vrijeme potrebno za jedan sken isto kao i vrijeme akvizicije jednog spektra (3 s). Usrednjavanje dva spektra radilo se kako bi se smanjila vjerojatnost pogreške uzrokovane poravnavanjem fokalnog područja spektrometra i područja skena (u slučaju da područja nisu dobro poravnata dolazi do oscilacija intenziteta spektara između uzastopnih spektara). Svi su podaci obrađeni upotrebom programskog jezika Python.

3.2 Konfokalna mikroskopija

Konfokalna mikroskopija (eng. *Confocal microscopy*) ili konfokalna laserska skenirajuća mikroskopija (eng. *Confocal Laser Scanning Microscopy*, CLSM) tehnika je optičkog snimanja za povećanje kontrasta i rezolucije prilikom formacije slike upotrebom detekcijskih pukotina za eliminaciju emisijske svjetlosti izvan određenog fokusa. Snimanjem više točkastih spektara moguće je rekonstruirati dvodimenzionalnu mapu uzorka, dok je snimanjem više dvodimenzionalnih mapa na različitim dubinama moguće rekonstruirati trodimenzionalnu strukturu unutar uzorka.

U najjednostavnijem obliku, postav za konfokalnu mikroskopiju sastoji se od lasera, detektora, detekcijskih pukotina, polupropusnog zrcala i leća/objektiva kao što je prikazano na Slici 3.5. Laser najprije pobudi uzorak u fokusu objektiva. Zatim se, iz iste točke i kroz istu optiku, signal prikuplja, odvaja pomoću polupropusnog zrcala i snima pomoću detektora. Detekcijska se pukotina nalazi na optičkoj konjugiranoj ravni¹⁷ ispred detektora te služi za blokiranje svjetlosti koje dolazi izvan fokusa.

¹⁷Fokalna ravnina na uzorku i ravnina u kojoj nastaje slika su konjugirane fokalne ravnine (podrijetlo naziva za konfokalnu mikroskopiju).



Slika 3.5: Shematski prikaz konfokalnog mikroskopa [33].

3.2.1 Fotoluminescencija

Fotoluminescencija (eng. *Photoluminescence*, PL) je vrsta luminescencije uzorkovane apsorpcijom elektromagnetskog zračenja, odnosno fotoeksitacijama.

Nakon što elektron (ili molekula) apsorbira foton određene energije, dolazi do njegovog prelaska u pobuđeno stanje. Nakon određenog vremena, sustav se relaksira u osnovno stanje uz emisiju fotona. U slučaju da postoji unutarnja redistribucija energije (npr. ako sustav posjeduje energetska međustanja između osnovnog i pobuđenog stanja), emitirani je foton manje energije od apsorbiranog [8].

Mjerenja su rađena na komercijalnom Renishaw inVia Qontor konfokalnom Raman mikroskopu opremljenim sa zelenim laserom (532 nm) u Centru za napredne laserske tehnike na IF-u u suradnji s dr. sc. Natašom Vujičić. Ako drugačije nije navedeno, mjerenja su provedena u ambijentalnim uvjetima koristeći objektiv s povećanjem 50x (NA 0.50), difrakcijsku rešetku s 600 zarezama/mm, uz vrijeme akvizicije 0.5 s te sa snagom lasera na uzorku od 140 μW . Svi su podaci obrađeni korištenjem programskog jezika Python.

3.3 Uzorci

Za potrebe ovog rada korištena su tri različita dijamanta:

- CVD sintetizirani monokristalni dijamant optičke kvalitete tipa IIa dimenzija $5 \times 5 \times 0.15 \text{ mm}^3$ uz koncentraciju atoma dušika $< 1 \text{ ppm}$,
- CVD sintetizirani polikristalni dijamant tehničke kvalitete tipa Ia dimenzija $5 \times 5 \times 0.4 \text{ mm}^3$ uz koncentraciju atoma dušika $< 3000 \text{ ppm}$ (proizvođač Hebei Plasma Diamond Technology),
- HPHT sintetizirani monokristalni dijamant tehničke kvalitete tipa Ib dimenzija $3 \times 3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ uz koncentraciju atoma dušika $< 200 \text{ ppm}$ (proizvođač Elements Six).

Svi su dijamanti dopirani dušikom prilikom sinteze što omogućuje korištenje različitih snopova za stvaranje vakancija i izostavljanje koraka žarenja prilikom formacije NV centara.

Uzorci su birani tako da pokriju što više tipova dijamanta kako bi se testirale granice postava za *in situ* optičku karakterizaciju implantiranih centara boje o kojem će biti riječi u narednom poglavlju.

4 Razvoj *in situ* postava za optičku karakterizaciju implantiranih centara boje

U svrhu razvoja *in situ* postava za optičku karakterizaciju implantiranih NV centara boje u dijamantu, najprije je potrebno razmotriti prednosti i mane postojećih tehnika.

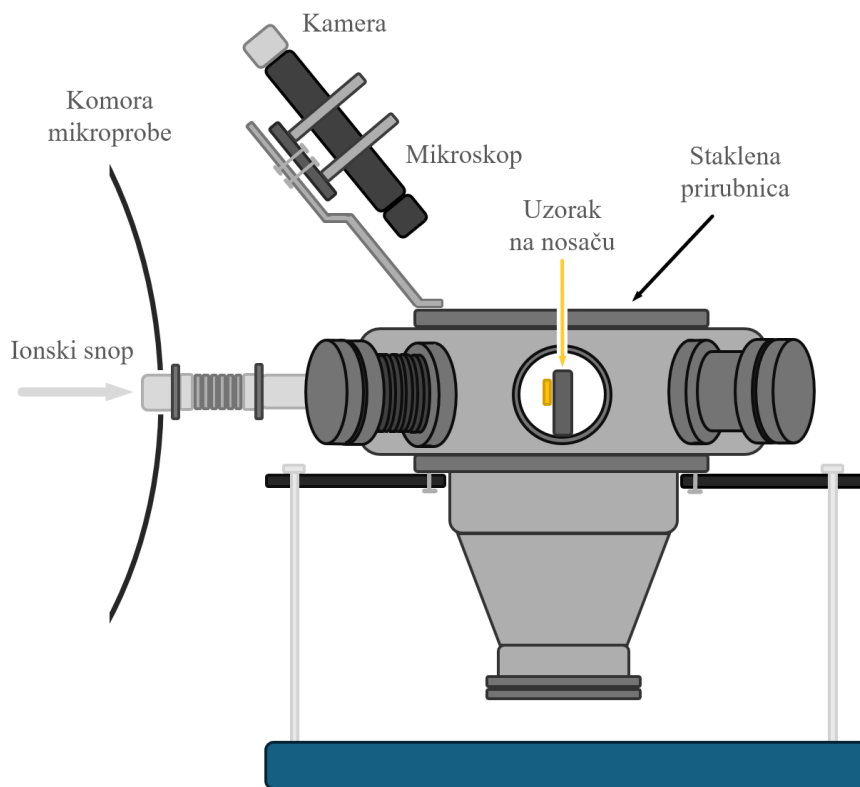
Kao što je diskutirano u potpoglavlju 3.1.1, uporabom IBIL tehnike, uz pomno odabrane brzine skena i vremena akvizicije signala, moguće je dobiti uvid u dinamiku formacije i destrukcije centara boje [31]. Jačina signala ovisi o intenzitetu ionskog snopa te, u produžetku, o njegovoj struji (površina fokusiranog snopa je određena sustavom elektromagnetskim kvadrupolima). Veća struja rezultira jačim signalom, no veća struja također rezultira i puno bržem nakupljanju neželjenih defekata i bržoj degradaciji uzorka. Osim toga, veća struja povećava i razliku deponiranih doza između prikupljenih spektara (za jedno mjerenje) što efektivno smanjuje vremensku rezoluciju sveukupnog mjerenja. Međutim, konačna deponirana doza ovisi o struji snopa ali i o površini na koju se ioni deponiraju. To znači da se navedeni negativni aspekti povećanja struje snopa djelomično mogu ublažiti povećanjem površine skena, no u tom je slučaju potrebno uzeti u obzir dimenzije samog uzorka kako bi se maksimizirala iskoristiva površina u pojedinom setu mjerenja. Uzevši sve navedeno u obzir, jasno je da IBIL tehnika ima određene granice te da nije najpogodnija za istraživanje dinamike formacije i destrukcije centara boje.

S obzirom na to da su NV centri fotoluminescentni defekti [1–4] te da su otporni na fotoizbjeljivanje i pod vrlo intenzivnom laserskom pobudom [10], pokazalo se da je fotoluminescencija konfokalnom mikroskopijom idealna metoda za njihovu karakterizaciju. Problem je što je konfokalna mikroskopija, u ovom slučaju, tehnika optičkog snimanja već ozračenih uzoraka te da zahtijeva specijaliziran postav koji nije jednostavno inkorporirati s postojećim akceleratorским linijama i komorama.

Uzevši sve u obzir, s ciljem razvoja *in situ* postava za optičku karakterizaciju centara boje, inkorporiran je IBIL postav, zajedno sa zelenim laserom, u posebnu komoru koju je moguće spojiti na postojeće akceleratorске linije i komore. Ovaj pristup omogućava detekciju utjecaja ionskog snopa na kristalnu strukturu materijala i dinamiku formacije i destrukcije centara boje u režimu struja snopa i deponiranih doza koje nisu dostupne IBIL postavu. S obzirom na kombiniranu prirodu korištene po-

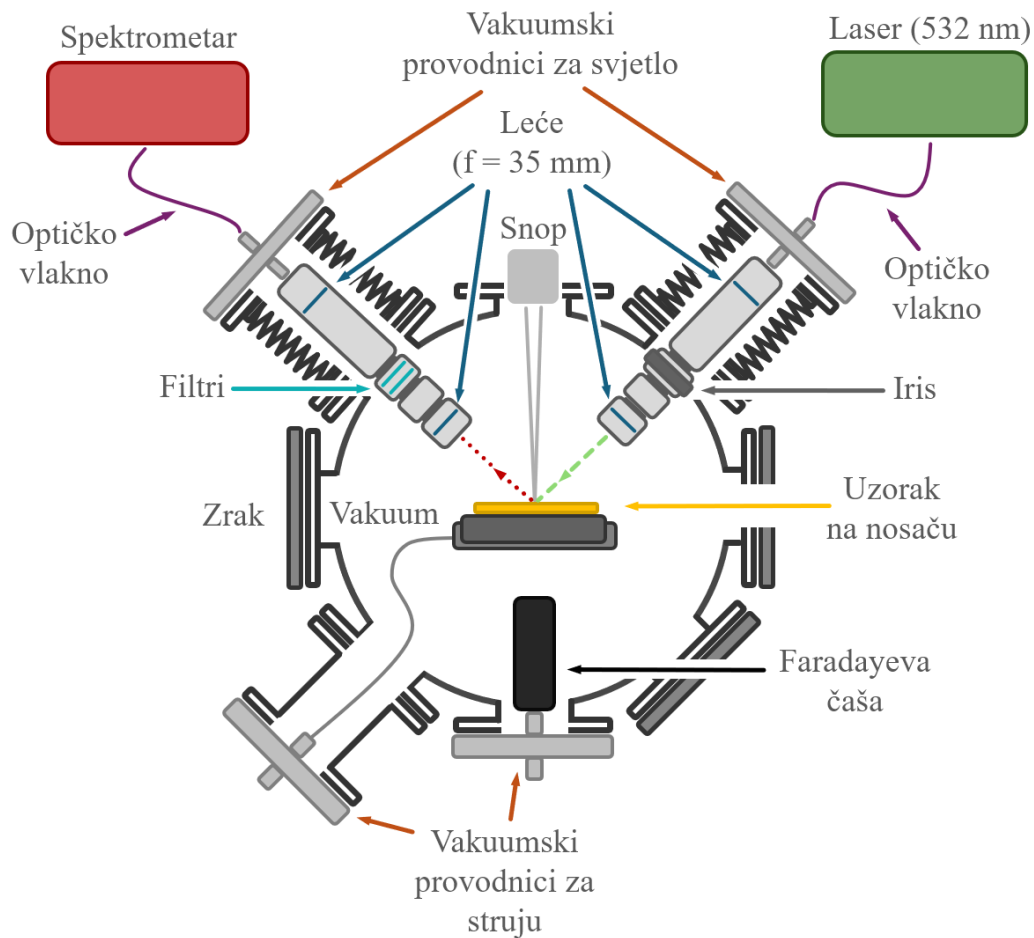
bude, u ovom ćemo se radu odnositi prema tehnici kao luminescencija inducirana laserom i ionskim snopom (eng. *Laser and Ion Beam Induced Luminescence*, LIBIL) ili iono-fotoluminescencija (eng. *Iono-Photoluminescence*, IPL).

4.1 Komora za detekciju luminescencije inducirane laserom i ionskim snopom



Slika 4.1: Shematski prikaz LIBIL komore spojene u produžetku komore mikroprobe.

Za potrebe ovog rada, LIBIL komora spojena je u produžetku komore mikroprobe (na otvor gdje se nalazi Faradayeva čaša i vakuumski provodnik za struju na Slici 3.3) kao što je prikazano na Slici 4.1. Podešavanjem visine i položaja komore, ionski se snop pozicionira na uzorak u vidno područje (eng. *Field of View*, FOV) mikroskopa (Navitar 12X Zoom system) i kamere (Basler ace Classic). Sustav mikroskopa i kamere postavljen je izvan komore pod kutem od $\sim 68^\circ$ u odnosu na normalu uzorka, a unutrašnjost komore vidi zahvaljujući staklenoj prirubnici. Vidno područje sustava mikroskopa i kamere je $1420 \times 990 \mu\text{m}^2$, no s obzirom na to da se sustav nalazi pod kutem u odnosu na uzorak, efektivno vidno područje na uzorku iznosi $1420 \times 1570 \mu\text{m}^2$



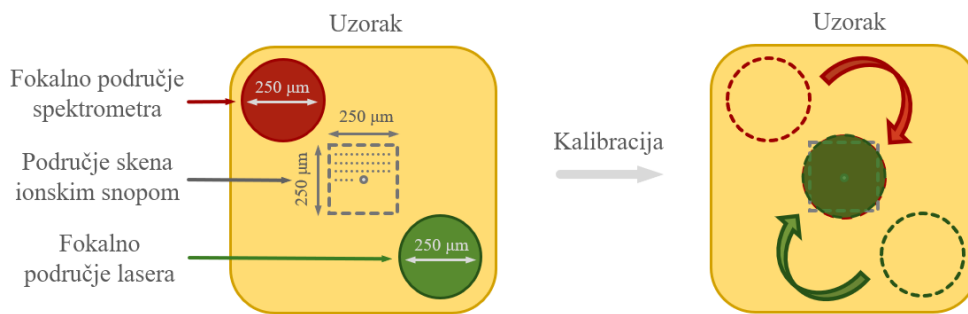
Slika 4.2: Shematski prikaz LIBIL postava.

(y-os je stisnuta za $\sim 37\%$)¹⁸. Prikaz slike i kontrola parametara kamere provodili su se programom Basler pylon Viewer.

Uzorci se smještaju na nosaču za uzorke (SmartAct 3DoF Piezo stage) koji se može pomicati u sve tri osi s nanometarskom preciznošću. On omogućava proizvoljno pomicanje po površinama uzoraka te održavanje njihove površine u fokusu kamere neovisno o debljini uzoraka. Kontrola nosača provodila se programom SmartAct StepMotion.

Shematski prikaz unutrašnjosti LIBIL komore prikazan je na Slici 4.2. Sustav se sastoji od dva simetrična optička sustava - jedan spojen sa zelenim laserom (Integrated Optics 532 nm SLM Laser), a drugi spojen sa spektrometrom (Ocean Optics HR400). Oba su optička sustava postavljena pod 45° u odnosu na normalu uzorka, dok je sam upadni snop paralelan s normalom uzorka. Sastoje se od sustava plankovskih leća (2x Thorlabs UV Fused Silica - $\varnothing = 25.4$ mm, $f = 35$ mm) koje služe

¹⁸Drugim riječima, za x-os, $1 \mu\text{m}$ na monitoru je $1 \mu\text{m}$ na uzorku, dok je, za y-os, $1 \mu\text{m}$ na monitoru je $0.63 \mu\text{m}$ na uzorku.



Slika 4.3: Shematski prikaz kalibracije LIBIL postava.

za kolimiranje i fokusiranje/prikupljanje svjetlosti. Optički sustav spojen s laserom ima inkorporiran iris (1x Thorlabs, Actuated Zero Aperture Iris Diaphragm) između kolimatorske i fokusne leće koji služi za "rezanje" snage lasera i umanjivanje potencijalnog halo-a na uzorku. Sustav spojen sa spektrometrom ima inkorporirana dva filtra (1x Longpass Filter, Cut-On Wavelength: 550 nm i 1x Shortpass Filter, Cut-Off Wavelength: 700 nm) između kolimatorske i fokusne leće koji služe za filtraciju signala lasera i kako bi se prikupio samo željeni interval valnih duljina (550 – 700 nm). Signali se uvode (laserski signal) i izvode (prikupljeni signal) iz komore pomoću vakuumskih provodnika za svjetlo (2x Thorlabs Ultra-High-Vacuum Fiber Feedthrough, $\varnothing = 200 \mu\text{m}$). Inkorporiranim se optičkim vlaknom laserski signal dovodi do provodnika za svjetlo, dok se optičkim vlaknom ($\varnothing = 200 \mu\text{m}$) prikupljeni signal izvodi iz drugog provodnika za svjetlo do spektrometra. Pomoću elastičnih tombaka moguće je kontrolirati kut upada laserske zrake i spektrometra na uzorak.

Kalibracija optičkih sustava spojenih s laserom i spektrometrom te položaja skena ionskog snopa radi se tako što se prvo odredi željeno područje skena. Zatim se monokromatski izvor svjetlosti (OPTIKA CLD-01) spoji na optički sustav koji se spaja na spektrometar (prilikom kalibracije spektrometar je odspojen) te se fokalno područje spektrometra pomakne na način da se preklopi s područjem skena. Na kraju se fokalno područje lasera pomakne tako da se preklopi s područjem skena i fokalnim područjem spektrometra kao što je prikazano na Slici 4.3. Fokalna područja spektrometra i lasera imaju promjer $\sim 250 \mu\text{m}$.

Ovisno o potrebama eksperimenta, LIBIL postav omogućava mjerenje IL (bez lasera), PL (bez snopa) ili IPL odziva. Cijeli je sustav spojen na računalo. Prikupljanje podataka provodilo se programom Ocean Optics SpectraSuite, a kontrola lasera programom Integrated Optics MatchBox Controller. Skeniranje ionskim snopom kontro-

liralo se programom SPECTOR koji je razvijen na IRB-u [32].

Ako drugačije nije navedeno, mjerenja su rađena u visokom vakuumu na $\sim 10^{-4}$ Pa, s fokusiranim snopom (fokusiranim elektromagnetskim kvadrupolima u standardnoj tripletnoj konfiguraciji) veličine na uzorku $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, veličinom skeniranog područja od $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ te brzinom skeniranja od $180 \mu\text{s}/\text{piksel}$. Vrijeme akvizicije signala iznosilo je 3 s uz usrednjavanje dva spektra (6 s za ukupan spektar). U slučaju da je vrijeme akvizicije signala drugačije, brzina skena podešena je tako da je vrijeme potrebno za jedan sken isto kao i vrijeme akvizicije jednog spektra (kao što je diskutirano u potpoglavlju 3.1.1). Snage lasera na uzorku iznosile su 0.9 mW, 3.6 mW, 4.2 mW ili 32.3 mW ovisno o uzorku i vrsti mjerenja. Svi su podaci obrađeni upotrebom programskog jezika Python.

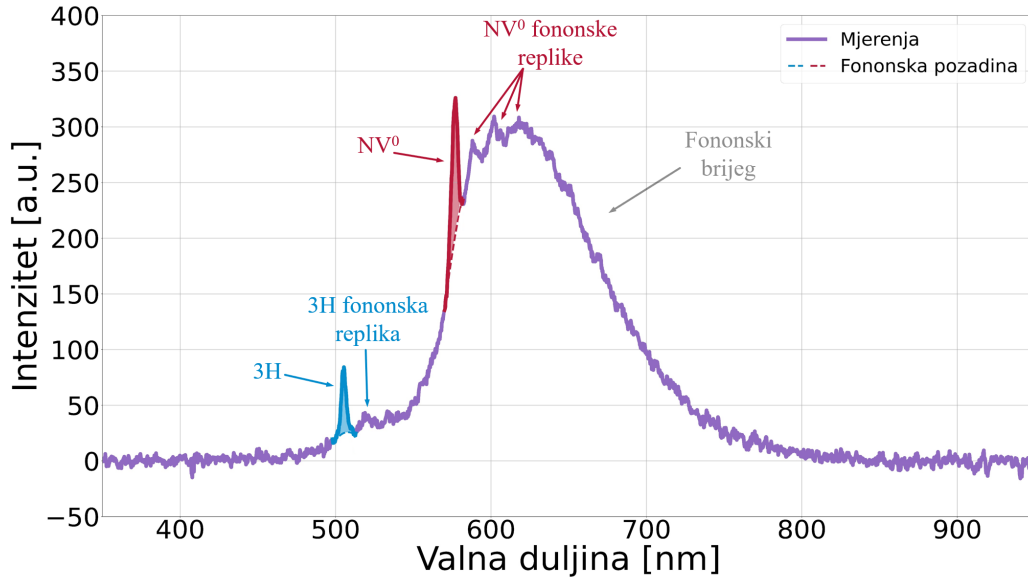
5 Rezultati i diskusija

U svrhu sistematičnog testiranja i optimiziranja LIBIL postava, rađena su IL, PL i IPL mjerenja za različite vrijednosti struje ionskog snopa i intenziteta lasera.

Prvi set mjerenja rađen je na monokristalnom dijamantu tipa IIa na IBIL postavu inkorporiranog u komoru mikroprobe kako bi se odredila optimalna vrsta ionskog snopa te kako bi se odredila mjerenja koja bi služila kao mjerilo za usporedbu IL mjerenja urađena LIBIL postavom. Zatim su na istom dijamantu napravljena dva ozračivanja, bez i uz prisutnost lasera, čiji je optički PL odziv izmjeren konfokalnim mikroskopom kako bi se odredio utjecaj lasera na formaciju centara boje te kako bi ta mjerenja poslužila kao mjerilo za kvalitetu PL mjerenja urađena LIBIL postavom. Nakon toga, rađena su IL i IPL mjerenja, na LIBIL postavu, za različite iznose struja snopa i intenziteta lasera na monokristalnom dijamantu tipa IIa, polikristalnom dijamantu tipa Ia i monokristalnom dijamantu tipa Ib.

Prilikom obrade podataka, svi su spektri rekaliبرirani oduzimanjem pozadinskog signala uzrokovanog zagrijavanjem spektrometra. Prepoznavanje emisijskih linija na danom intervalu provodilo se funkcijom *find_peaks* [34] sadržanu u programskoj knjižnici *SciPy*, dok se oduzimanje fononske pozadine provodilo algoritmom zaglađivanja metodom asimetričnih najmanjih kvadrata (eng. *Asymmetric Least Squares Smoothing*) [35] uz prigodne parametre. Intenzitet luminescencije emisijskih linija pojedinih centara boje određivao se prilagodbom gausijanske raspodjele. Specifično za određivanje intenziteta luminescencije emisijskih linija kod IPL mjerenja, dodatno je oduzet intenzitet luminescencije pojedinih linija osnovnog PL mjerenja kako bi se eliminirao doprinos okolnog područja.

Na Slici 5.1 prikazan je primjer IL spektra monokristalnog dijamanta tipa IIa za deponiranu dozu od $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{14} \text{ cm}^2$, snop H^+ iona energije 2 MeV i struje $(220 \pm 50) \text{ pA}$, na kojem je prikazan postupak određivanja intenziteta emisijskih linija 3H i NV^0 centar. Položaj centra emisijske linije 3H centra iznosi $(503.7 \pm 0.2) \text{ nm}$, a NV^0 centra $(575.5 \pm 0.1) \text{ nm}$. Izmjerene se vrijednosti slažu s vrijednostima danim u literaturi [9, 31]. Isprekidanim linijama dane su fononske pozadine na danim intervalima. Na spektru je prikazan i ukupni fononski brijeg uz pripadne fononske replike 3H centra na $(518.5 \pm 0.2) \text{ nm}$ te NV^0 centra na $(586.3 \pm 0.4) \text{ nm}$, $(600.9 \pm 0.3) \text{ nm}$, $(617.2 \pm 0.2) \text{ nm}$. Položaji fononskih replika slažu se s vrijednostima danim u



Slika 5.1: IL spektar monokristalnog dijamanta tipa IIa ozračen snopom H^+ iona energije 2 Mev i struje (220 ± 50) pA za deponiranu dozu od $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{13} \text{ cm}^2$. Na spektru su prikaze oznake 3H i NV^0 centra uz pripadne fononske replike i fononski brijeg.

literaturi [31].

U svrhu proučavanja otpornost na zračenje (eng. *radiation hardness*) promatranih centara boje, korišten je Birks–Black model za opis pada intenziteta luminescencije u ovisnosti o deponiranoj dozi. Model se uobičajeno upotrebljava u opisu defekata induciranih ozračivanjem kod scintilatora i dijamanta te je dan izrazom [30,31]:

$$I(F) = \frac{I_0}{\left(1 + \frac{F}{F_{\frac{1}{2}}}\right)}, \quad (5.1)$$

gdje je $I(F)$ ovisnost intenziteta luminescencije o deponiranoj dozi, I_0 početna vrijednost intenziteta luminescencije, a $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednost deponirane doze za koju intenzitet luminescencije padne za 50%.

U narednim su razmatranjima prikazani trodimenzionalni spektri IL i IPL mjerenja ovisnosti intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi uz izdvojene prikaze prvih i zadnjih spektara ovisnosti intenziteta o valnoj duljini te grafovi ovisnosti intenziteta emisijskih linija pojedinih centara o deponiranoj dozi. Radi jasnoće i lakšeg snalaženja među mjerenjima, na spektrima su označeni intervali oko pojedinih centara neovisno o jačini emisijske linije (u slučaju da su ti centri značajni za diskusiju). S obzirom na to da Birks-Black modela opisuje samo pad intenziteta luminescen-

cije, na grafovima ovisnosti intenziteta o deponiranoj dozi isprekidanim su linijama označene granice prilagodbe. Radi potpunosti, za promatrane centre dani su i usrednjeni položaji centara emisijskih linija kroz sve spektre pojedinih mjerenja. Centri boje na kojima je fokus su: 3H centri, NV^0 centri i NV^- centri.

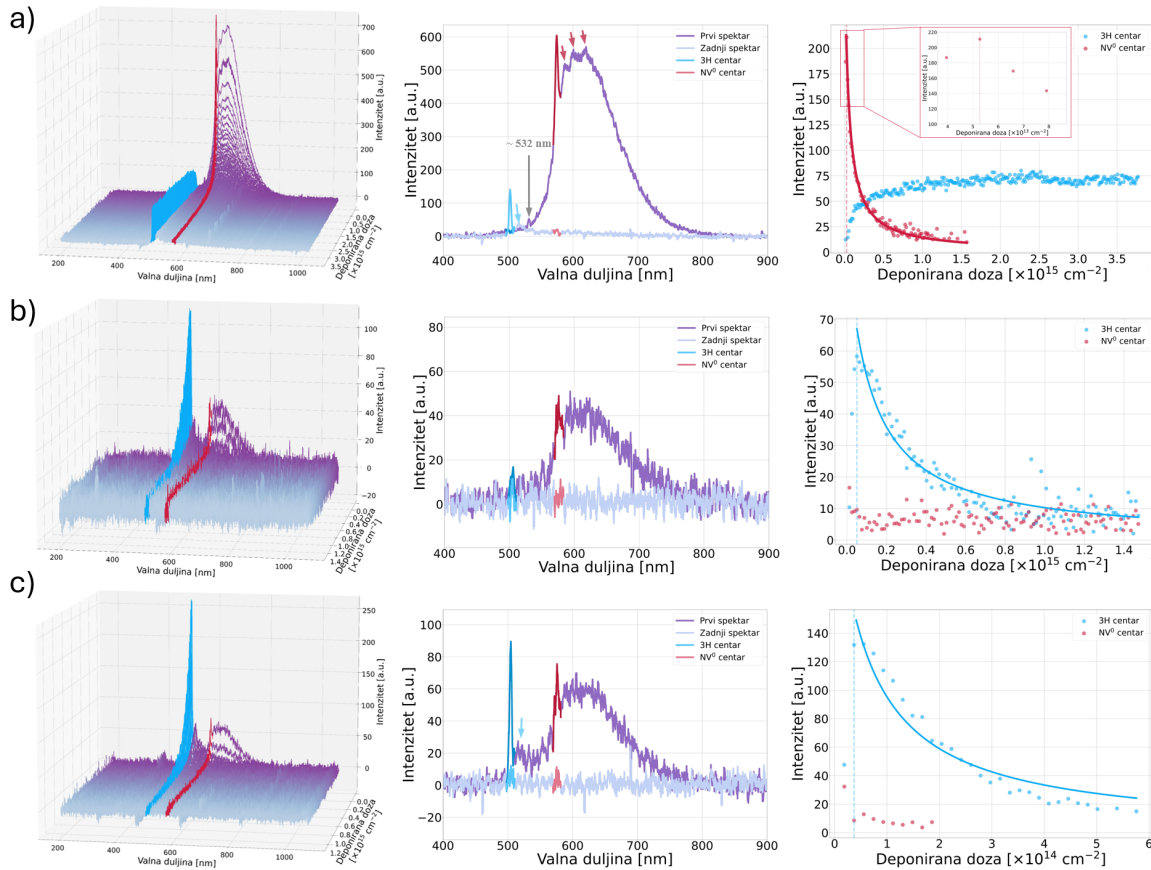
5.1 Ispitivanje efikasnosti LIBIL postava na monokristalnom dijamantu tipa IIa

U narednom su potpoglavlju opisana mjerenja IL odziva mjerena IBIL postavom inkorporiranim u komoru mikroprobe, PL odziva mjenog konfokalnim mikroskopom i LIBIL postavom te IL i IPL odzivi mjereni LIBIL postavom sa svrhom ispitivanja efikasnosti LIBIL postava na monokristalnom dijamantu tipa IIa.

5.1.1 IL odziv mjeran IBIL postavom inkorporiranim u komoru mikroprobe

Na Slici 5.2 prikazani su IL odzivi monokristalnog dijamanta tipa IIa za snopove H^+ iona energije 2 MeV i struje od (220 ± 50) pA te C^{3+} iona energija 6 MeV i struja od (210 ± 10) pA i (310 ± 10) pA. Na prikazanim grafovima vidi se formacija te naknadna destrukcija/stagnacija NV^0 i 3H centra uz popratne fononske brjegove i fononske replike u ovisnosti o deponiranoj dozi. Porast intenziteta IL signala događa se zbog formacija vakancija na cijelom putu implantiranih iona što, zajedno s atomima dušika implantiranim u kristalnu rešetku prilikom sinteze, dovodi do formacije centara boje, kao što je diskutirano u potpoglavlju 2.3.1. Pad intenziteta IL signala događa se nakon određene deponirane doze koja ovisi o promatranom centru i parametrima ionskog snopa, budući da prilikom kontinuiranog ozračivanja dolazi do destrukcije formiranih centara (ili njihova transformacija u neradijativne centre) i okolne kristalne rešetke što efektivno guši intenzitet luminescencije.

Na Slici 5.2 [a] za mjerenja napravljenim snopom H^+ iona energije 2 MeV i struje od (220 ± 50) pA vidi se porast intenziteta luminescencije emisijske linije NV^0 centara, na početku mjerenja, uz jasno definirane fononske replike i fononski brijeg. Povećanjem deponirane doze intenzitet centra i pripadnog fononskog brijeg smanjuje se sve dok se više ne može razaznati od pozadinskog šuma. Nestanak signala ne znači da su svi NV^0 centri uništeni (ili transformirani), već znači da se koncentracija centara u tom području toliko smanjila da se, korištenim IBIL postavom i parametrima



Slika 5.2: Trodimenzionalni prikaz ovisnosti IL intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi (lijevo) uz izdvojeni prikaz prvog i zadnjeg spektra ovisnosti intenziteta o valnoj duljini (sredina) te graf ovisnosti intenziteta emisijskih linija pojedinih centara o deponiranoj dozi (desno) za monokristalni dijamant tipa IIa. Crvenim strelicama označene su NV^0 , a plavim 3H fononske replike:

a) Snop H^+ iona energije 2 MeV i struje od (220 ± 50) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(3.8 \pm 0.9) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

b) Snop C^{3+} iona energije 6 MeV i struje od (210 ± 10) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(1.26 \pm 0.06) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.48 \pm 0.07) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

c) Snop C^{3+} iona energije 6 MeV i struje od (310 ± 10) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(1.86 \pm 0.06) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.26 \pm 0.04) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

snopa, signal ne može detektirati. Za razliku od emisijske linije NV^0 centra, intenzitet luminescencije emisijskih linija 3H centra i pripadnih fononskih replika raste na početku te konvergira k nekoj vrijednosti prema kraju mjerenja. Jedno od mogućih objašnjenja tome je da veće oštećenje kristalne rešetke (što je korelirano s deponiranom dozom) pogoduje formaciji same strukture 3H centra koja se opisuje kao dva susjedna intersticijska atoma [31], no konkretni zaključci zahtijevaju daljnja mjerenja. Na spektru je također prikazana i emisijska linija na (532.0 ± 0.2) nm koja se najčešće pripisuje defektu koji sadrži dušik (npr. kompleks atoma dušika i vakancija) [31] čiji intenzitet iščezava za veće vrijednosti deponirane doze. Prilagodбом

Birks-Black modela na pad intenziteta luminescencije emisijske linije NV⁰ u ovisnosti o deponiranoj dozi dobije se vrijednost $F_{\frac{1}{2}} = (5.0 \pm 0.2) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ te, s obzirom na to da se ne uočava pad intenziteta emisijske linije 3H centar, može se zaključiti da je 3H centar otporniji od NV⁰ na zračenje opisanih karakteristika.

Na Slici 5.2 [b, c] za mjerenja napravljena snopovima C³⁺ iona energija 6 MeV i struja od (210 ± 10) pA i (310 ± 10) pA uočava se razlika u intenzitetu detektiranog signala o struji ionskog snopa te se primjećuje da je signal puno izraženiji za veću struju. Razlog tome je što veća struja predstavlja veći broj implantiranih iona koji interagiraju s atomima u kristalnoj rešetci što rezultira češćom pobudom luminescentnih centara, kao što je diskutirano u potpoglavlju 3.1.1 i poglavlju 4. Međutim, usporedbom mjerenja urađenih usporedivim strujama snopova C³⁺ i H⁺ iona (Slika 5.2 [a, b]), uočena se formacija i destrukcija, odnosno porast i pad signala emisijskih linija, promatranih centara drastično razlikuje. Za snop C³⁺ iona, emisijske linije NV⁰ centara (te popratnih fononskih brjegov) uočavaju se na prvih nekoliko spektara te odmah iščezavaju što rezultira nedovoljnim brojem relevantnih točaka za prilagodbu Birks-Black modela. Za razliku od NV⁰ centra, kod 3H centra uočavaju se puno jasnije faze porasta i pada intenziteta emisijskih linija. Razlog tome je što formaciji 3H centra pogoduje veća količina defekata što, s obzirom na to da su C³⁺ ioni puno veći od H⁺ iona, kao što je diskutirano u potpoglavlju 2.3.1 (Slika 2.7), rezultira većim brojem vakancija po implantirano C³⁺ ionu što je popraćeno i puno većom formacijom defekata (vakancija, intersticijskih atoma i sl.) po implantiranom C³⁺ ionu¹⁹. Prilagodbom Birks-Black modela na pad intenziteta luminescencije 3H centra za struju snopa (210 ± 10) pA dobije se vrijednost $F_{\frac{1}{2}} = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (Slika 5.2 [b]), a za struju snopa (310 ± 10) pA vrijednost $F_{\frac{1}{2}} = (6 \pm 1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (Slika 5.2 [c]). Vidljivo je da je $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednost manja za mjerenja snopom veće struje što govori da veće struje ionskog snopa induciraju bržu destrukciju/transformaciju centara što se ponovno slaže s prijašnjom diskusijom.

U Tablici 5.1 dani su usrednjeni položaji centara emisijskih linija 3H i NV⁰ centra kroz sve spektre pojedinog mjerenja. Izmjerene se vrijednosti slažu s vrijednostima danim u literaturi [9, 31]. Usporedbom $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednosti određenih za mjerenja snopovima H⁺ (Slika 5.2 [a]) i C³⁺ iona (Slika 5.2 [b, c]) vidi se da nije moguće jednos-

¹⁹Npr., za mjerenja napravljena snopom C³⁺ i struje (310 ± 10) pA (Slika 5.2 [c]) došlo je do grafitizacije ozračenog područja za razliku od ostalih mjerenja manjih struja i usporedivih konačnih deponiranih doza (Slika 5.2 [a, b]).

Tablica 5.1: Usrednjeni položaji centara emisijskih linija 3H i NV⁰ centra za promatrane ionske snopove.

| | Snop H ⁺ iona | | Snop C ³⁺ iona | |
|----------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|----------|
| Struja [pA] | 220 ± 50 | | 210 ± 10 | 310 ± 10 |
| 3H [nm] | 503.15 ± 0.04 | 504.4 ± 0.3 | 504.26 ± 0.04 | |
| NV ⁰ [nm] | 574.78 ± 0.07 | 574 ± 1 | 575.6 ± 0.5 | |

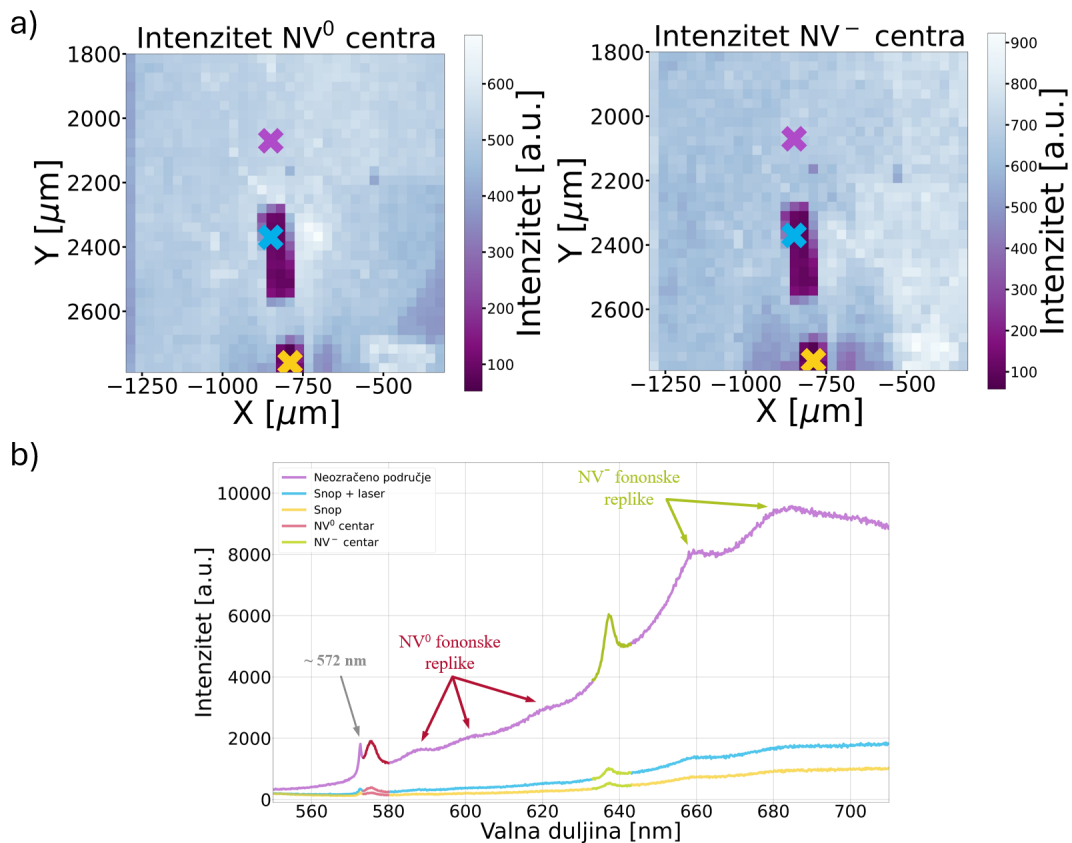
tavno uspoređivati otpornost na zračenje različitih centara za različite vrste ionskih snopova. Također, primjećuje se da Birks-Black model bolje opisuje pad intenziteta NV⁰ centra prilikom ozračivanja snopom H⁺ iona negoli pad intenziteta 3H centra prilikom ozračivanja snopom C³⁺ iona (veće pogreške za $F_{\frac{1}{2}}$ te vizualno sa Slike 5.2). Razlog tome je što Birks-Black model ne uzima u obzir vrstu snopa, odnosno broj formiranih vakancija po implantiranom ionu, što je direktno povezano s brzinom same formacije i destrukcije centara te uvođenjem defekata u kristalnu rešetku. S obzirom na to, u daljnjim razmatranjima promatramo samo snop H⁺ iona energije 2 MeV različitih struja.

5.1.2 PL odziv mjeren konfokalnim mikroskopom i LIBIL postavom

Na Slici 5.3 prikazane su optičke PL mape monokristalnog dijamanta tipa IIa mjerene na konfokalnom mikroskopu gdje su dva područja ozračena snopovima H⁺ iona energija 2 MeV i struja od (200 ± 10) pA s deponiranim dozama od (6.9 ± 0.3) × 10¹⁵ cm⁻² uz izdvojene spektre označenih područja. Jedno je područje ozračeno samo snopom iona, dok je drugo područje istovremeno ozračeno snopom iona i laserom snage na uzorku od 0.9 mW. Mape su snimane na dubini od ~26 μm naspram površine uzorka (efektivan domet H⁺ iona u dijamantu, Slika 2.7). Za ova su mjerenja ozračena područja veličine 250 × 125 μm².

S obzirom na to da je razmatrano vrlo veliko područje (1000 × 1000 μm²), na priloženim mapama intenziteta emisijskih linija NV⁰ i NV⁻ centra (Slika 5.3 [a]) vidljiva je relativno homogena raspodjela intenziteta za okolni dijamant²⁰, no oko područja ozračenog samo snopom (donje područje) primjećuje se lagana promjena kontrasta. Moguće objašnjenje za to je da se dogodila kratka oscilacija snopa usred zagri-

²⁰Lagana promjena kontrasta na desnoj trećini prikazanih mapa pripisuje se nagibu samog uzoraka. Kako bi se izbjegao utjecaj nagiba na razmatranja, izdvojeni su spektri uzeti s pravca okomitog na nagib uzorka.



Slika 5.3: Optičke PL mape monokristalnog dijamanta tipa IIa ozračenog snopovima H^+ iona energija 2 MeV i struja od (200 ± 10) pA za deponirane doze od $(6.9 \pm 0.3) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ mjerene na konfokalnom mikroskopu:

a) Mape intenziteta emisijskih linija NV^0 i NV^- centra s označenim položajima neozračenog područja (gornji 'x'), područja ozračenog snopom iona i laserom (srednji 'x') te područja ozračenog samo snopom iona (donji 'x').

b) PL spektri označenih područja ('x') s prikazanim oznakama NV^0 i NV^- centra te pripadnih fononskih replika.

javanja komponenti na samoj akceleratorskoj liniji (magneti za usmjeravanje snopa, elektromagnetski kvadrupoli i dipoli i sl.) što je rezultiralo kratkim ozračivanjem okolnog područja (kratke oscilacije ne bi trebale dovesti do velike pogreške u deponiranoj dozi). S obzirom na to, spektar za neozračenno područje uzet je s gornjeg dijela mape.

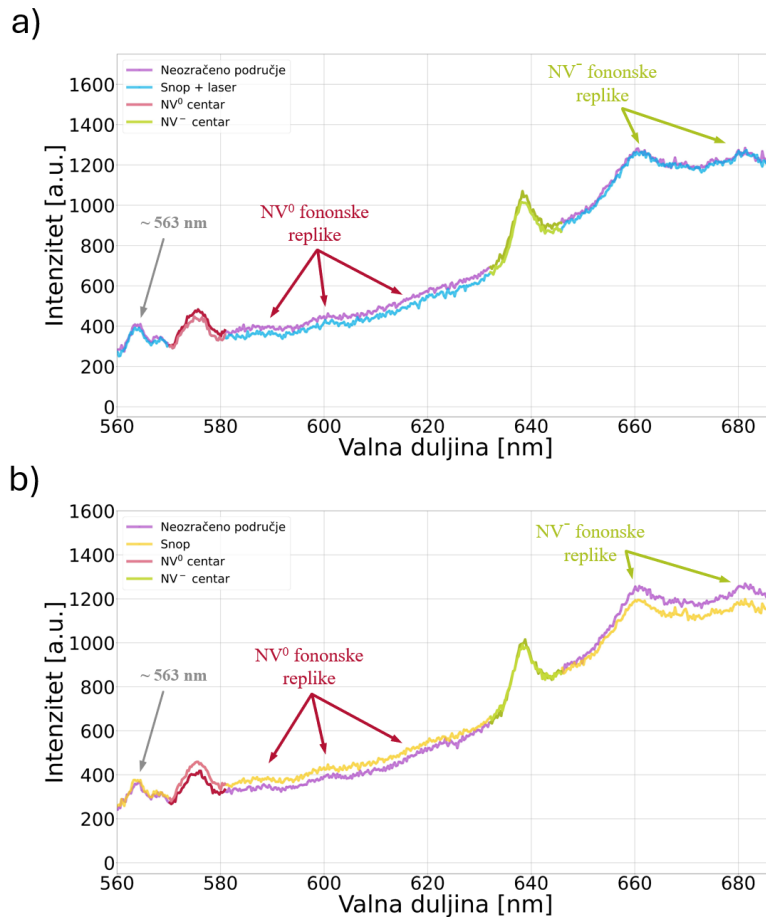
Na izdvojenom spektru označenih područja (Slika 5.3 [b]) vidi se razlika u intenzitetu luminescencije emisijskih linija promatranih centara, pripadnih fononskih replika i sveukupnog fononskog brijega između neozračenog područja i područja ozračenog ionskim snopom i laserom te samo ionskim snopom što prati diskusiju iz prijašnjeg potpoglavlja. Osim NV^0 i NV^- centra (položaji centara emisijskih linija prikazani u Tablici 5.2) te već spomenutih NV^0 fononskih replika, na spektru su pri-

kazane i NV^- fononske replike na (658.70 ± 0.08) nm i (681.8 ± 0.4) nm što se slaže s intervalima danim u literaturi [36]. Na spektru je prikazana i emisijska linija na (572.64 ± 0.06) nm čija točna priroda nije poznata. Neka od mogućih objašnjenja su da je to ZPL centra boje koji nastaje prilikom sinteze dijamanta bogatih dušikom uporabom katalizatora koji sadrže nikal ili cijepanje emisijske linije NV^0 centra usred naprezanje uzorka [9] prilikom same sinteze, rezanja uzorka ili naknadnog rukovanja istim. Za točnu identifikaciju navedene emisijske linije potrebna su daljnja mjerenja.

Osim spomenute razlike intenziteta luminescencije između neozračenog i ozračenih područja, na Slici 5.3 [b] vidljiva je i razlika između područja ozračenog ionskim snopom i laserom te samo ionskim snopom. Primjećuje se da je za područje ozračeno samo ionskim snopom pad intenziteta luminescencije izraženiji naspram područja ozračenog ionskim snopom i laserom. Neka od mogućih objašnjenja za to su da je laser dovoljno jak da zagrije (žari) uzorak do temperature koja utječe na samu formaciju centara boje ili da laser inducira fotokonverziju prilikom ozračivanja što ponovno utječe na konačne koncentracije centara boje. Detaljan opis prirode utjecaja lasera na formaciju centara boje tijekom ozračivanja zahtijeva daljnja mjerenja, no iz prikazanih preliminarnih mjerenja može se pretpostaviti da laser nema negativan efekata na njihovu formaciju te da potencijalno usporava formaciju (ili pospješuje regeneraciju) neželjenih defekata koje guše luminescenciju.

Na Slici 5.4 prikazani su optički PL spektri promatranih područja mjereni na LI-BIL postavu sa snagom lasera na uzorku od 3.6 mW. Spektri su mjereni na istom području prije i poslije ozračivanja (različita područja za različita mjerenja). Kao i na mjerenjima s konfokalnog mikroskopa (Slika 5.3 [b]), osim emisijskih linija NV^0 i NV^- centru te pripadnih NV^0 fononskih replika, ponovno se opažaju NV^- fononske replike na (659.94 ± 0.07) nm te (681.3 ± 0.1) nm što se slaže s intervalima danim u literaturi [36] i prijašnjim mjerenjima s konfokalnog mikroskopa. Položaji centara emisijskih linija NV^0 i NV^- centra dani su u Tablici 5.2. Mjerenja se slažu s mjerenjima položaja uporabom konfokalnog mikroskopa i s vrijednostima danim u literaturi [9, 31].

Za razliku od mjerenja na konfokalnom mikroskopu, na spektrima prikazanim na Slici 5.4 nije uočljiva značajna promjena intenziteta luminescencije prije i poslije ozračivanja. Razlog tome je što, za razliku od konfokalnog mikroskopa gdje pobuda i prikupljeni signal idu kroz istu optiku što, korištenjem konfokalnih detek-



Slika 5.4: Optički PL spektri monokristalnog dijamanta tipa IIa ozračenog snopovima H^+ iona energija 2 MeV i struja od (200 ± 10) pA za deponirane doze od $(6.9 \pm 0.3) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ mjereni na LIBIL postavu:

a) Spektri prije i poslije ozračivanja područja ozračenog snopom iona i laserom.

b) Spektri prije i poslije ozračivanja područja ozračenog samo snopom iona.

cijskih pukotina, omogućava odstranjivanje signala iz neželjenih fokalnih ravnina (potpoglavlje 3.2), kod LIBIL postava signali idu kroz dva različita optička sustava pod kutem (potpoglavlje 4.1) što rezultira zasjenjenjem promjene intenziteta luminescencije signalom okolnog dijamanta. Također, primjećuje se da na spektrima na Slici 5.4 nije uočljiva emisijska linija na $\sim 572 \text{ nm}$. S obzirom na to da je emisijska linija na $\sim 572 \text{ nm}$ vrlo blizu emisijskoj liniji NV^0 centra, moguće objašnjene tome je da rezolucija korištenog spektrometra nije dovoljna za razlučivanje obje emisijske linije. Osim navedenih razlika, na Slici 5.4 uočava se i emisijska linija $(563.9 \pm 0.1) \text{ nm}$ koja nije prisutna na spektrima mjerenim na konfokalnom mikroskopu. Točna priroda emisijske linije nije poznata, no neka od mogućih objašnjena su da je to ZPL intersticijskog tipa defekta u dijamantima ozračenog lakim ionima ili ZPL defekta koji nastaje prilikom CVD sinteze [9]. Najvjerojatniji razlog zbog čega ova emisijska

Tablica 5.2: Položaji centara emisijskih linija NV^0 i NV^- centra mjerenih na konfokalnom mikroskopu i LIBIL postavu za područja ozračena ionskim snopom te ionskim snopom i laserom.

| | Konfokalni mikroskop | | LIBIL postav | |
|-------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Snop | Snop + laser | Snop | Snop + laser |
| NV^0 [nm] | 574.8 ± 0.1 | 574.9 ± 0.1 | 575.19 ± 0.05 | 575.14 ± 0.07 |
| NV^- [nm] | 637.36 ± 0.05 | 637.34 ± 0.04 | 638.41 ± 0.04 | 638.51 ± 0.04 |

linija nije opažena na spektrima mjerenim na konfokalnom mikroskopu, a opažena je na na spektrima mjerenim LIBIL postavom, je da je koncentracija pripadnih centara manja u području dometa iona naspram područja van dometu iona²¹. Kao što je već diskutirano, mjerenja uporabom konfokalnom mikroskopu provedena su na približnoj dubini dometa iona, dok mjerenja pomoću LIBIL postava detektiraju i okolno područje. Rezultat toga je da centar na ~ 563 nm nije opažen uporabom konfokalnog mikroskopa, no jest pomoću LIBIL postava.

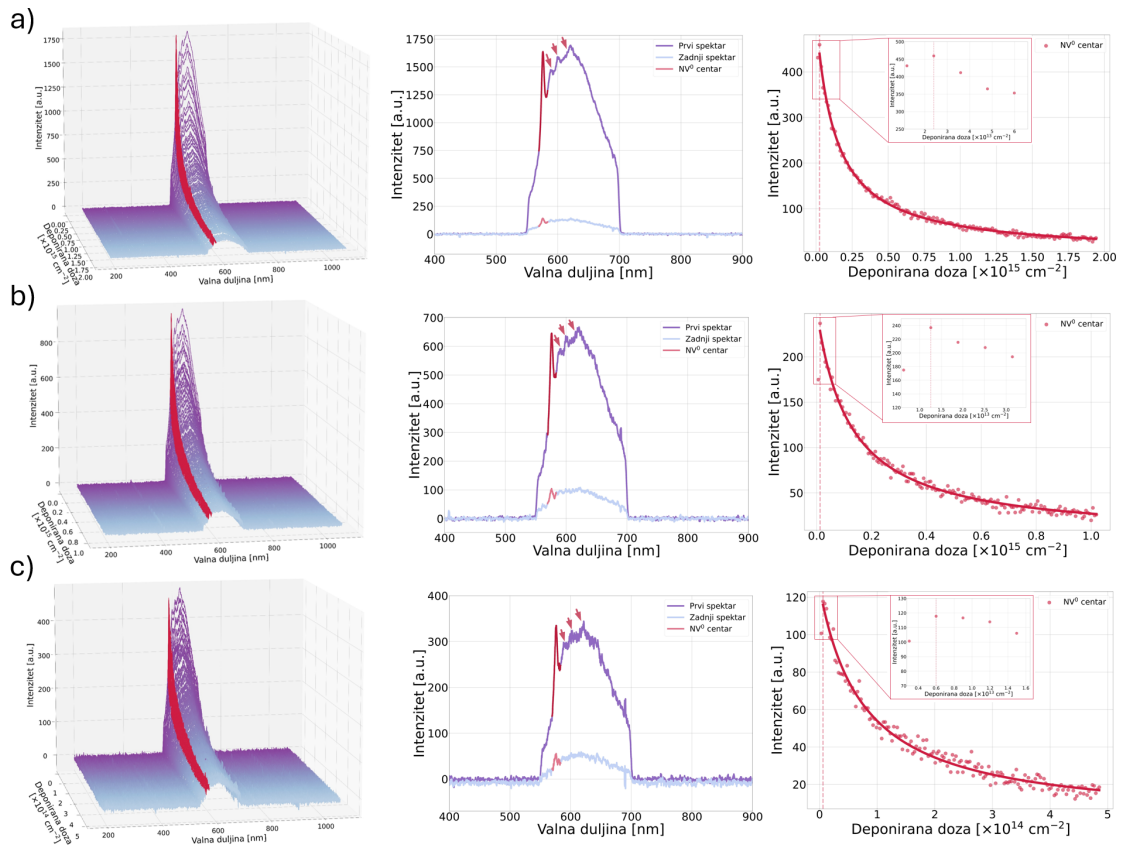
Uzevši sve u obzir, može se zaključiti da je LIBIL postavom u opisanoj konfiguraciji moguće raditi osnovna PL mjerenja, dok je za detaljnu diskusiju rezultata potrebno koristiti konfokalni mikroskop. Osim već navedenih mana, prednost LIBIL postava je mogućnost mjerenja PL signala istog područja netom prije i poslije ozračivanja što smanjuje mogućnost pogreške zbog nehomogenosti uzorka (prilikom usporedbe s neozračenim područjem) ili rukovanja i transporta uzoraka.

5.1.3 IL i IPL odzivi mjereni LIBIL postavom

Na Slici 5.5 prikazani su IL odzivi monokristalnog dijamanta tipa IIa za snopove H^+ iona energija 2 MeV i struja od (200 ± 5) pA, (105 ± 5) pA i (50 ± 5) pA. S obzirom na to da su u optičkom sustavu za prikupljanje signala na LIBIL postavu inkorporirani filtri, na spektrima je prikazan odsječen interval između 550 nm i 700 nm. Na prikazanim grafovima vidi se porast i pad intenziteta luminescencije emisijskih linija NV^0 centra uz pripadne fononske replike i sveukupni fononski brijeg za različite struje ionskog snopa u ovisnosti o deponiranoj dozi što se slaže s prijašnjim diskusijama.

Usporedbom mjerenja usporedivih struja ionskog snopa mjerenih IBIL postavom

²¹Npr., moguće je da je konačna deponirana doza na dometu iona prevelika što rezultira destrukcijom postojećih centara ili da je manja deponirana doza pogodnija za formaciju ovih centara što rezultira većom koncentracijom istih na putu iona naspram na njihovom dometu.



Slika 5.5: Trodimenzionalni prikaz ovisnosti IL intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi (lijevo) uz izdvojeni prikaz prvog i zadnjeg spektra ovisnosti intenziteta o valnoj duljini (sredina) te graf ovisnosti intenziteta emisijskih linija pojedinih centara o deponiranoj dozi (desno) za monokristalni dijamant tipa IIa ozračenog snopom H^+ iona energije 2 MeV. Crvenim strelicama označene su NV^0 fononske replike:

a) Struja ionskog snopa iznosi (200 ± 5) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(1.20 \pm 0.03) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.94 \pm 0.05) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

b) Struja ionskog snopa iznosi (105 ± 5) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(6.3 \pm 0.3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.02 \pm 0.05) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

c) Struja ionskog iznosi (50 ± 5) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(4.9 \pm 0.5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

inkorporiranim u komoru mikroprobe (Slika 5.2 [a]) i LIBIL postavom (Slika 5.5 [a]), primjećuje se da je detektirani signal znatno veći za mjerenja napravljenim LIBIL postavom iako je sam intenzitet snopa veći na IBIL postavu²². Razlog tome je što sama geometrija LIBIL postava dozvoljava optimalniju i lakšu kalibraciju fokalnog područja spektrometra i područja skena ionskim snopom naspram IBIL postava što omogućava puno efikasnije prikupljanje signala. Detekcija signala je toliko efikasna da je detektirani intenzitet luminescencije, za istu struju snopa (manjeg intenziteta), red veličine veći naspram IBIL postava inkorporiranog u komoru mikroprobe. Po-

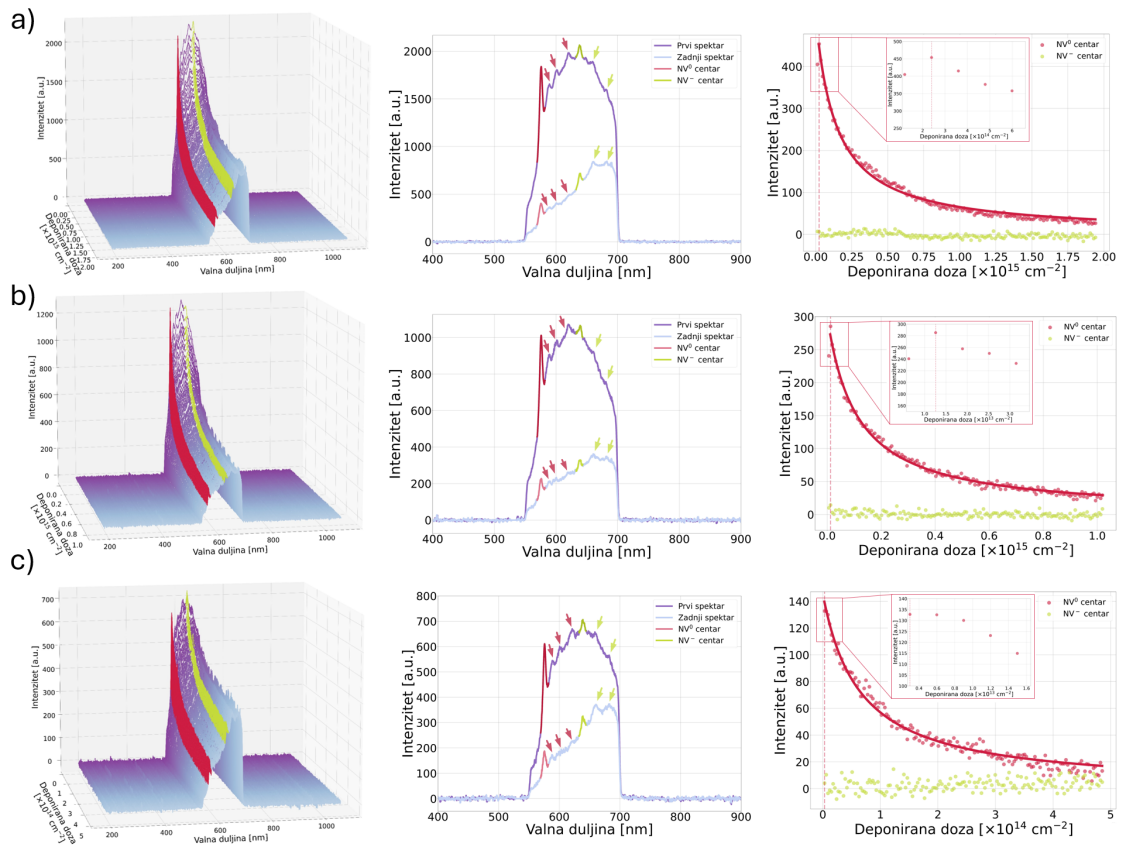
²²S obzirom na to da su elektromagnetski kvadrupoli optimizirani da najbolje fokusiraju snop u centar komore mikroprobe, veličina fokusiranog snopa će uvijek biti veća u vanjskim komorama spojenim na komoru mikroprobe.

trebno je napomenuti da, za razliku od IBIL postava gdje snop upada pod kutem na površinu uzorka, kod LIBIL postava snop upada okomito na površinu uzorak što ga čini pogodnijim za naknadna mjerenja na konfokalnom mikroskopu (pravilnija ozračena područja).

Prilagodbom Birks-Black modela na pad intenziteta luminescencije emisijskih linija NV^0 centra u ovisnosti o deponiranoj dozi dobiju se vrijednosti $F_{\frac{1}{2}} = (1.36 \pm 0.02) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ za snop struje $(200 \pm 5) \text{ pA}$, $F_{\frac{1}{2}} = (1.20 \pm 0.02) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ za snop struje $(105 \pm 5) \text{ pA}$ i $F_{\frac{1}{2}} = (7.6 \pm 0.2) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ za snop struje $(50 \pm 5) \text{ pA}$. Izmjerene su vrijednosti usporedive s vrijednostima danim u literaturi [30, 31]. Usporedbom $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednosti za različite struje ionskog snopa (Slika 5.7), primjećuje se ovisnosti $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednost o struji ionskog snopa koja se ne slaže s prijašnjim diskusijama (veća struja, brže uvođenje neželjenih defekata). Jedno od mogućih objašnjenja je postojanje direktne ovisnosti formacije NV^0 centara o struji korištenog ionskog snopa te postojanje režima struja u kojem efekt formacije centara nadvlada efekt njihove destrukcije. Usporedbom mjerenja usporedivih struja (no različitih intenziteta) između dva postava (Slika 5.2 [a] i Slika 5.5 [a]), može se primijetiti da je $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednost veća za mjerenja uporabom LIBIL postava što se slaže s prijašnjim diskusijama. To upućuje na mogućnost ovisnosti formacije centara boje o struji ionskog snopa, no detaljno objašnjenje opažene ovisnosti i konkretni zaključci zahtijevaju daljnja mjerenja.

Na Slici 5.6 prikazani su IPL odzivi monokristalnog dijamanta tipa IIa za snopove H^+ iona energija 2 MeV i struja od $(200 \pm 5) \text{ pA}$, $(105 \pm 5) \text{ pA}$ i $(50 \pm 5) \text{ pA}$ uz snagu lasera na uzorku od 4.2 mW. Za razliku od IL mjerenja gdje su uočene samo emisijske linije NV^0 centara te pripadnih fononskih replika i sveukupnog fononskog brijega u ovisnosti o deponiranoj dozi (Slika 5.5), na prikazanim grafovima uočava se porast i pad intenziteta luminescencije emisijskih linija NV^0 i NV^- centara te pripadnih fononskih replika i sveukupnog fononskog brijega u ovisnosti o deponiranoj dozi (Slika 5.6). U svrhu istraživanja utjecaja lasera prilikom IPL mjerenja, korištene su iste struje ionskog snopa s istim konačnim deponiranim dozama kao i kod prijašnjih mjerenja (Slika 5.5).

Usporedbom mjerenja IL i IPL signala za iste struje ionskog snopa, zamijećeni su veći detektirani signal i izraženije emisijske linije za mjerenja IPL signala. To znači da je korištenjem lasera moguće poboljšati luminescentni prinos promatranih

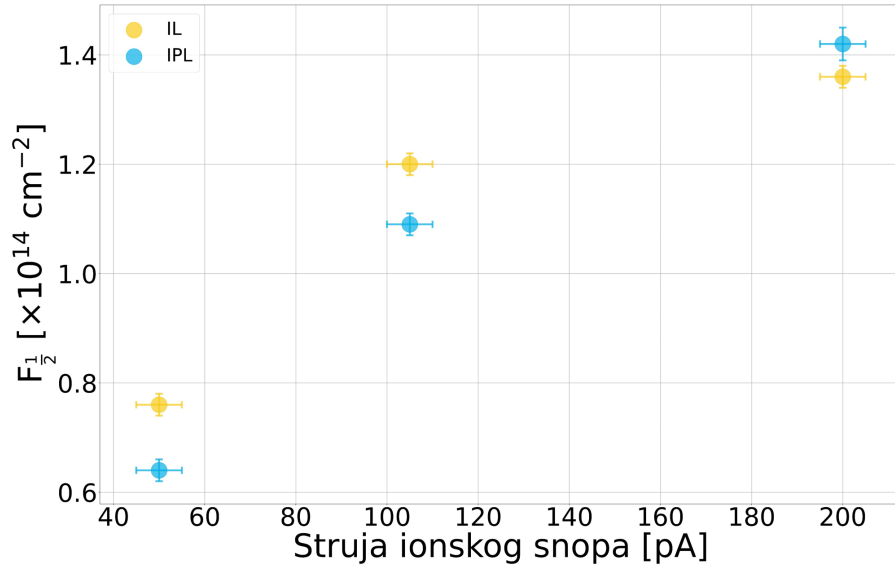


Slika 5.6: Trodimenzionalni prikaz ovisnosti IPL intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi (lijevo) uz izdvojeni prikaz prvog i zadnjeg spektra ovisnosti intenziteta o valnoj duljini (sredina) te graf ovisnosti intenziteta emisijskih linija pojedinih centara o deponiranoj dozi (desno) za monokristalnog dijamanta tipa IIa ozračenog snopom H^+ iona energije 2 MeV. Crvenim strelicama označene su NV^0 , a zelenim NV^- fononske replike:

- a) Struja snopa iona iznosi (200 ± 5) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(1.20 \pm 0.03) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.94 \pm 0.05) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.
- b) Struja snopa iona iznosi (105 ± 5) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(6.3 \pm 0.3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.02 \pm 0.05) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.
- c) Struja snopa iona iznosi (50 ± 5) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(4.9 \pm 0.5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

centara te proširiti interval deponiranih doza koji je moguće razmatrati. U Tablici 5.3 dani su usrednjeni položaji centara emisijskih linija NV^0 i NV^- kroz sve spektre pojedinog mjerenja. Izmjerene se vrijednosti slažu s vrijednostima danim u literaturi [9, 31]. Iako je moguće detektirati emisijsku liniju NV^- centra, s obzirom na diskutirane mane detekcije signala LIBIL postava (potpoglavlja 5.1.2) i inherentnu koncentraciju centara u korištenom monokristalnom dijamantu tipa IIa, u ovom razmatranju nije bilo moguće detektirati značajnu promjenu intenziteta luminescencije emisijskih linija NV^- centra u ovisnosti o deponiranoj dozi.

Prilagodbom Birks-Black modela na pad intenziteta luminescencije emisijskih li-



Slika 5.7: Graf ovisnosti $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednosti o struji ionskog snopa za mjerenja IL i IPL odziva.

nija NV^0 centra u ovisnosti o deponiranoj dozi dobiju se vrijednosti $F_{\frac{1}{2}} = (1.42 \pm 0.03) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ za snop struje $(200 \pm 5) \text{ pA}$, $F_{\frac{1}{2}} = (1.09 \pm 0.02) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ za snop struje $(105 \pm 5) \text{ pA}$ i $F_{\frac{1}{2}} = (6.4 \pm 0.2) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ za snop struje $(50 \pm 5) \text{ pA}$. Na Slici 5.7 prikazane su ovisnosti $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednosti o struji ionskog snopa za mjerenja IL (Slika 5.5) i IPL odziva (Slika 5.6). Dobivene vrijednosti prate diskusiju o postajanjju ovisnosti formacije centara boje o struji korištenog snopa, no konkretni zaključci zahtijevaju daljnja mjerenja.

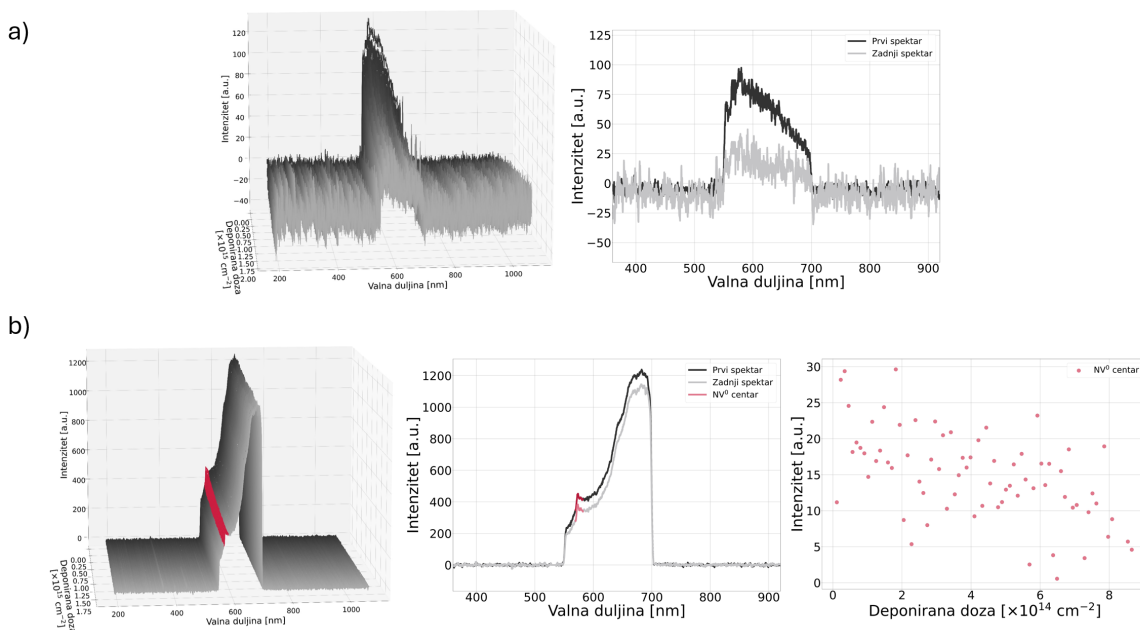
Usporedbom mjerenja sa Slika 5.5 i 5.6, uočava se da mjerenje IPL odziva omogućava opažanje centara boje koje nije moguće detektirati mjerenjem IL odziva²³, dok usporedbom prikazanih vrijednosti sa Slike 5.7, može se pretpostaviti da uporaba lasera nema značajan utjecaj na $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednost NV^0 centra što znači da se LIBIL postav može koristiti za proučavanje *in situ* otpornosti na zračenje centara boje ili drugih fotoluminescentnih materijala.

Tablica 5.3: Usrednjeni položaji centara emisijskih linija NV^0 i NV^- centra za mjerenja IL i IPL odziva.

| | IL | | | IPL | | |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Struja [pA] | 200 ± 5 | 105 ± 5 | 50 ± 5 | 200 ± 5 | 105 ± 5 | 50 ± 5 |
| NV^0 [nm] | 575.69 ± 0.03 | 575.70 ± 0.04 | 575.49 ± 0.05 | 575.45 ± 0.03 | 575.57 ± 0.03 | 575.54 ± 0.03 |
| NV^- [nm] | — | — | — | 638.45 ± 0.03 | 638.83 ± 0.07 | 638.75 ± 0.07 |

²³Činjenica da je moguće opaziti centre boja koje nije moguće opaziti mjerenjem IL odziva znači da će u budućoj, preciznijoj, iteraciji LIBIL postava biti moguće mjeriti otpornost na zračenje i tih centara (iako u opisanoj konfiguraciji eksperimenta, to nije bilo moguće za NV^- centar).

5.2 IL i IPL odzivi polikristalnog dijamanta tipa Ia mjereni LIBIL postavom



Slika 5.8: Trodimenzionalni prikaz ovisnosti IL/IPL intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi (lijevo) uz izdvojeni prikaz prvog i zadnjeg spektra ovisnosti intenziteta o valnoj duljini (sredina) te graf ovisnosti intenziteta emisijskih linija pojedinih centara o deponiranoj dozi (desno) za polikristalni dijamant tipa Ia ozračenog snopom H^+ iona energije 2 MeV:

a) Mjerenje IL odziva - struja ionskog snopa iznosi (200 ± 10) pA, deponirana doza prvog spektra $(1.20 \pm 0.06) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.9 \pm 0.1) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

b) Mjerenje IPL odziva - struja ionskog snopa iznosi (190 ± 10) pA, snaga lasera na uzorku 4.2 mW, deponirana doza prvog spektra $(1.14 \pm 0.06) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Na Slici 5.8 prikazani su IL ([a]) i IPL ([b]) odzivi polikristalnog dijamanta tipa Ia za snopove H^+ iona energija 2 MeV i struja od (200 ± 10) pA i (190 ± 10) pA uz snagu lasera na uzorku od 4.2 mW. Na prikazanim grafovima uočava se porast i pad intenziteta luminescencije IL i IPL signala u ovisnosti o deponiranoj dozi što se slaže s prijašnjima diskusijama.

Za razliku od prijašnjih mjerenja na monokristalnom dijamantu tipa IIa, na IL mjerenjima polikristalnog dijamanta tipa Ia (Slika 5.8 [a]) uočava se samo fononski brijeg bez prepoznatljivih emisijskih linija centara boja. Razlog tome je različita kvaliteta uzoraka i različita koncentracija dopiranih elemenata prilikom sinteze. Drugim riječima, korišteni je uzorak tehničke kvalitete namijenjen uporabi kao vodič topline u specijaliziranim sustavima (radi termalnih karakteristika dijamanta) te se, prili-

kom sinteze takvih uzoraka, najčešće ne pridaje velika pažnja kontroli koncentracije slučajno dopiranih defekata. Rezultat toga je fononski brijeg koji otežava raspoznavanje emisijskih linija centara boje za korištenu struju ionskog snopa (korištena je usporediva struja kao i na Slici 5.5 [a], veća struja ionskog snopa olakšala bi detekciju centara boje).

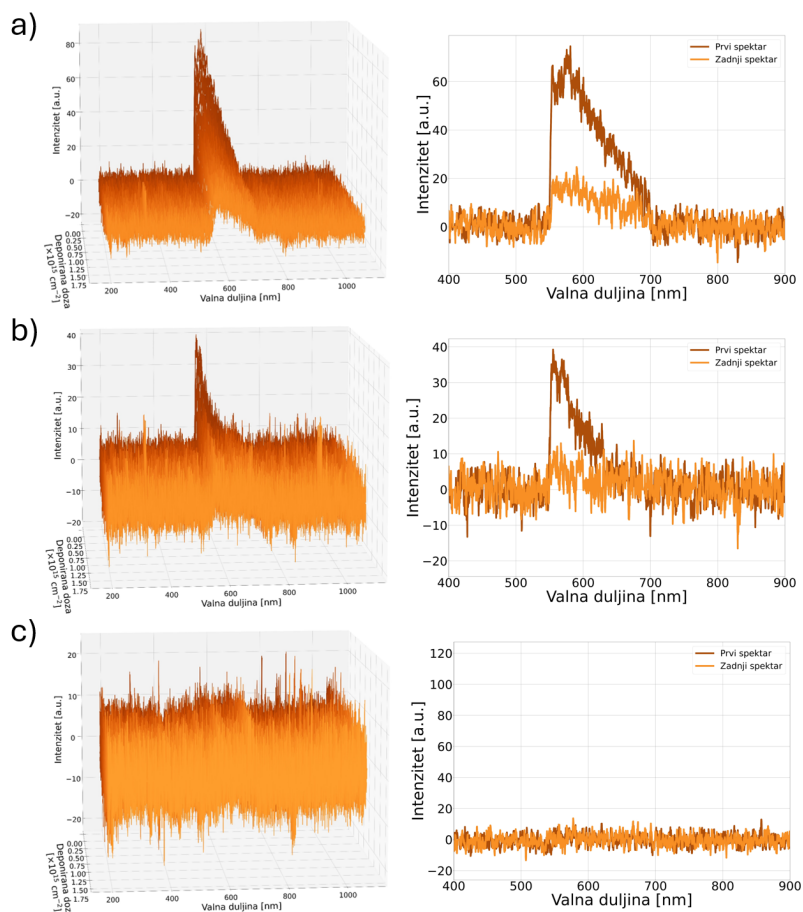
Na Slici 5.8 [b] prikazan je IPL signal za usporedivu struju ionskog snopa. Primjećuje se da je signal veći i oblik fononskog brijega drugačiji naspram IL signala. Razlog tome je što pomoću lasera pobudimo različite defekte dopirane tijekom sinteze koji nisu bili pobuđeni ionskim snopom. Osim fononskog brijega, na IPL mjerenjima vidi se i emisijska linija NV^0 centra koja nije bila prisutna na IL mjerenjima. Kao i na mjerenjima na monokristalnom dijamantu tipa IIa, uočava se pad intenziteta emisijske linije NV^0 centra o deponiranoj dozi te, s obzirom na oblik detektirane ovisnosti, nije bilo moguće prilagoditi Birks-Black model. Ovo neslaganje s očekivanom ovisnošću može se pripisati kvaliteti uzorka, već diskutiranim manama LIBIL postava (potpoglavlje 5.1.2) i eventualnim nepoznatim efektima lasera prilikom ozračivanja uzoraka. Usrednjen položaj centra emisijske linije NV^0 centra iznosi (574.0 ± 0.2) nm što se slaže s vrijednostima danim u literaturi [9, 31].

Neovisno o ograničenjima, može se zaključiti da LIBIL postav omogućava detekciju promjene intenziteta emisijske linije NV^0 centra za struju ionskog snopa za koju to nije moguće standardnim IBIL postavom.

5.3 IL i IPL odzivi monokristalnog dijamanta tipa Ib mjereni LIBIL postavom

Na Slici 5.9 prikazani su IL odzivi monokristalnog dijamanta tipa Ib za snopove H^+ iona energija 2 MeV i struja od (610 ± 20) pA, (410 ± 20) pA i (190 ± 20) pA. Na prikazanim grafovima vidi se porast i pad intenziteta luminescencije IL signala u ovisnosti o deponiranoj dozi što se slaže s prijašnjim diskusijama.

Slično kao za polikristalni dijamant tipa Ia, i za razliku od monokristalnog dijamanta tipa IIa, na IL mjerenjima monokristalnog dijamanta tipa Ib uočava se samo fononski brijeg bez prepoznatljivih emisijskih linija centara boja. Razlog tome je, ponovno, sama kvaliteta uzorka te koncentracija dopiranih elemenata prilikom sinteze. Na grafovima se uočava izražena ovisnost intenziteta IL signala o struji ionskog



Slika 5.9: Trodimenzionalni prikaz ovisnosti IPL intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi (lijevo) uz izdvojeni prikaz prvog i zadnjeg spektra ovisnosti intenziteta o valnoj duljini (desno) za monokristalnog dijamanta tipa Ib ozračenog snopom H^+ iona energije 2 MeV:

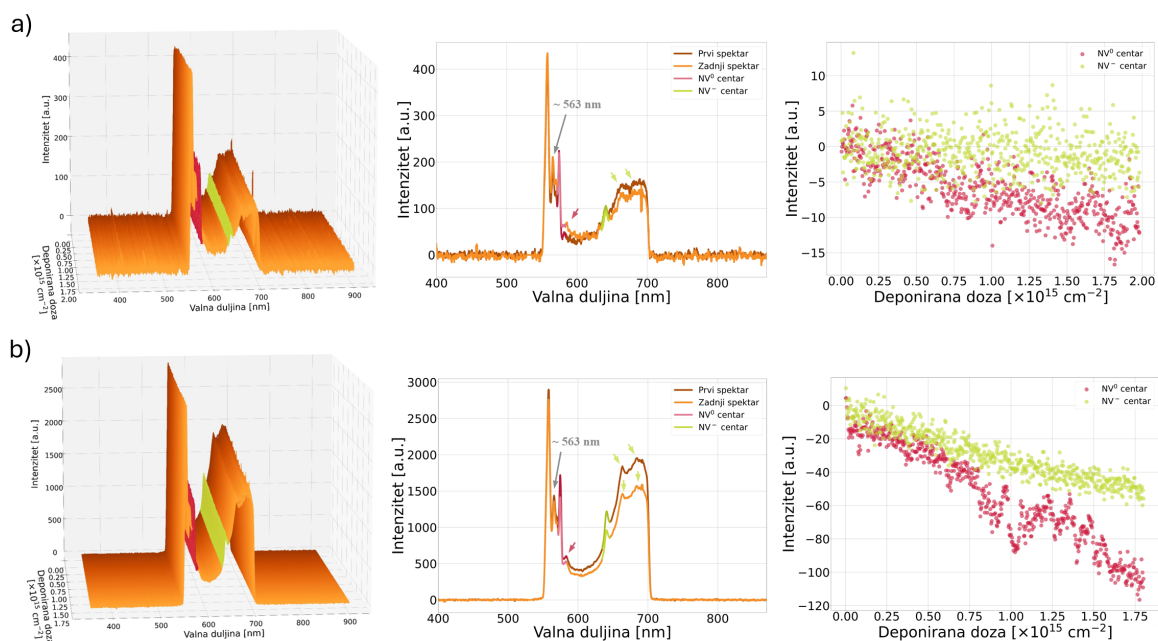
a) Struja snopa iona iznosi (610 ± 20) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(3.7 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.90 \pm 0.06) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

b) Struja snopa iona iznosi (410 ± 20) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.87 \pm 0.09) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

c) Struja snopa iona iznosi (190 ± 20) pA. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

snopa što se slaže s prijašnjim diskusijama, no za razliku od prijašnjih mjerenja na monokristalnom dijamantu tipa IIa, o ovom je setu mjerenja pronađena granica iznosa struje od (190 ± 20) pA za koju nije detektiran IL odziv za korištene parametre akvizicije signala (Slika 5.9 [c]). Potrebno je napomenuti da bi povećanje vremena akvizicije najvjerojatnije rezultiralo detekcijom IL odziv, no to bi ujedno povećalo razliku deponiranih doza između prikupljenih spektara (za pojedino mjerenje) što bi efektivno smanjilo vremensku rezoluciju sveukupnog mjerenja.

Na Slici 5.10 prikazani su IPL odzivi monokristalnog dijamanta tipa Ib za snopove H^+ iona energija 2 MeV usporedivih struja, no različitim snaga lasera na uzorku. Za



Slika 5.10: Trodimenzionalni prikaz ovisnosti IPL intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi (lijevo) uz izdvojeni prikaz prvog i zadnjeg spektra ovisnosti intenziteta o valnoj duljini (sredina) te graf ovisnosti intenziteta emisijskih linija pojedinih centara o deponiranoj dozi (desno) za monokristalnog dijamanta tipa Ib ozračenog snopom H^+ iona energije 2 MeV. Crvenim strelicama označene su NV^0 , a zelenim NV^- fononske replike:

a) Struja snopa iona iznosi (55 ± 5) pA, a snaga lasera na uzorku 4.2 mW. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(3.3 \pm 0.3) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

b) Struja snopa iona iznosi (50 ± 1) pA, a snaga lasera na uzorku 32.3 mW. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(3.00 \pm 0.06) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(1.80 \pm 0.04) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

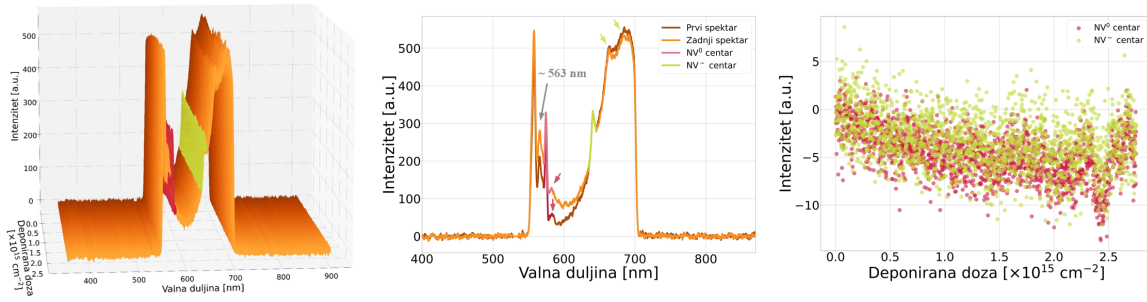
prvo mjerenje struja ionskog snopa iznosi (50 ± 5) pA uz snagu lasera na uzorku od 4.2 mW (Slici 5.10 [a]), dok za drugo mjerenje struja ionskog snopa iznosi (50 ± 1) pA uz snagu lasera na uzorku od 32.3 mW (Slici 5.10 [b]). Na prikazanim grafovima uočava se porast i pad IPL signala u ovisnosti o deponiranoj dozi što se slaže s prijašnjim diskusijama. Na grafovima su također uočljivi i djelomični fononski brjegovi koji su odsječeni radi uporabe filtra u optičkom sustavu za prikupljanje signala kao što je opisano u potpoglavlju 4.1.

Za razliku od IL mjerenja gdje nije bilo moguće razaznati distinktno emisijske linije centara boje, na grafovima sa Slike 5.10 jasno je uočljiva promjena intenziteta luminescencije emisijskih linija NV^0 i NV^- te pripadnih fononskih replika i sveukupnih fononskih brjegova u ovisnosti o deponiranoj dozi iako je korišten ionski snop četiri puta manje struje ionskog snopa od pronađene granice. Dodatno, na prika-

zanim grafovima zamjećuje se i centar na ~ 563 nm koji je uočen na PL spektrima monokristalnog dijamanta tipa IIa mjerenim uporabom LIBIL postava (Slika 5.4). Razlika između oblika IL (Slika 5.9) i IPL (Slika 5.10) signala pripisuje se tome što laser pobudi sve centre dopirane tijekom procesa sinteze koji nisu bili pobuđeni ionskim snopom. Usporedbom s IPL mjerenjima na monokristalnom dijamantu tipa IIa (Slika 5.6) i polikristalnom dijamantu tipa Ia (Slika 5.8 [b]), vidi se da se oblici IPL signala i međusobno razlikuju. Razlog tome je različita struktura uzoraka (monokristalni/polikristalni) i različite koncentracije dopiranih elemenata prilikom sinteze između uzoraka. Za razliku od mjerenja na monokristalnom dijamantu tipa IIa gdje je 'aditivnost' pobuda ionskog snopa i lasera bila jasno uočljiva tijekom mjerenja, i mjerenja na polikristalnom dijamantu tipa Ia gdje je efekt bio manje izražen, no i dalje prisutan, na mjerenjima monokristalnog dijamanta tipa Ib to nije bilo uočeno. Razlog tome je što su IPL mjerenja na monokristalnom dijamantu tipa Ib rađena uporabom struje ionskog snopa za koju, korištenim postavkama akvizicije, nije moguće detektirati razlučivi signal. Potrebno je naglasiti da različiti signali ionske (IL) i laserske (PL) pobude nisu egzaktno aditivni. Pokazalo se da nije moguće rastaviti IPL signal na nezavisne IL i PL komponente što znači da najvjerojatnije dolazi do međuinterakcije fotona i upadnih iona ili međuinterakcije fotona ili upadnih iona s vibracijama kristalne rešetke koja je pobuđena fotonima/ionima. Ovo je razlog imenovanja ove vrste pobude iono-fotoluminescencija (IPL).

Na grafovima ovisnosti intenziteta emisijskih linija o deponiranoj dozi na Slici 5.10 prikazana su dva mjerenja usporedivih struja ionskog snopa, no različitih snaga lasera. Moguće objašnjenje različitom nagibu promatranih ovisnosti je to da različite snage lasera uzrokuju različito zagrijavanje uzorka što utječe na samu formaciju i regeneraciju implantiranih defekata ili da različite snage lasera induciraju različiti stupanj fotokonverzije što, u produžetku, utječe na konačne koncentracije promatranih centara. Postoji mogućnost da je to efekt postava kojim, trenutno, nije moguće filtrirati signal iz neželjenih fokalnih ravnina, no točno objašnjenje utjecaja snage lasera na detekciju IPL signala zahtjeva daljnja mjerenja. S obzirom na oblike promatranih ovisnosti, nije bilo moguće prilagoditi Birks-Black model.

Na Slici 5.11 prikazan je IPL odziv monokristalnog dijamanta tipa Ib za snop H^+ iona energije 2 MeV i struje (25 ± 1) pA i snage lasera na uzorku od 32.3 mW. Specifično za ovo mjerenje, vrijeme akvizicije signala iznosilo je 1 s uz usrednjavanje dva



Slika 5.11: Trodimenzionalni prikaz ovisnosti IPL intenziteta o valnoj duljini i deponiranoj dozi (lijevo) uz izdvojeni prikaz prvog i zadnjeg spektra ovisnosti intenziteta o valnoj duljini (sredina) te graf ovisnosti intenziteta emisijskih linija pojedinih centara o deponiranoj dozi (desno) za monokristalnog dijamanta tipa Ib ozračenog snopom H^+ iona energije 2 MeV i struje (25 ± 1) pA uz snagu lasera na uzorku od 32.3 mW. Crvenim strelicama označene su NV^0 , a zelenim NV^- fononske replike. Deponirana doza prvog spektra iznosi $(1.53 \pm 0.02) \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, a zadnjeg $(2.75 \pm 0.04) \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

spektra (2 s za ukupan spektar) uz prilagođenu brzinu skeniranja od $60 \mu\text{s}/\text{piksel}$. Na prikazanim grafovima uočava se porast i pad IPL signala u ovisnosti o deponiranoj dozi što se slaže s prijašnjim diskusijama.

Za posljednje je mjerenje korištena najmanja struja ionskog snopa za koju je bilo moguće efikasno fokusiranje snopa te najveća snaga lasera na uzorku koju je moguće dobiti uporabom opisanih optičkih sustava. Neovisno što je struja ionskog snopa daleko ispod granice IL mjerenja, uporabom lasera moguće je detektirati ovisnosti intenziteta emisijskih linija NV^0 i NV^- centara uz pripadne fononske replike i ukupne fononske brjegove te smanjiti razliku deponiranih doza između prikupljenih spektara te efektivno povećati vremensku rezoluciju sveukupnog mjerenja (manje vrijeme akvizicije signala). Za razliku od prijašnjih mjerenja, na kraju ozračivanja uočljiv je porast fononskog brijega koji je odsječen korištenim filtrima (<600) nm te već diskutirani pad fononskog brijega oko NV^- centra (>600) nm koji prati prijašnje diskusije. Najvjerojatniji razlog porastu signala odsječenog fononskog brijega je da ozračivanje slabijom strujom ionskog snopa pogoduje formaciji defekata koji su zaslužni za taj fononski brijeg. S obzirom na to da ga korištenim postavom nije moguće prikazati u cijelosti, konkretni zaključci zahtijevaju daljnja mjerenja drugačijom tehnikom (blagi efekt je uočljiv i na Slici 5.10 [a]). Uočene oscilacije signala na grafovima ovisnosti intenziteta emisijskih linija centara boje o deponiranim dozama pripisuju se oscilacijama intenziteta lasera, s obzirom na to da su mjerenja rađena na dugim vremenskim skalama (~ 1 h za mjerenja na Slici 5.10 te ~ 2 h za mjerenja na Slici 5.11). Radi kom-

Tablica 5.4: Usrednjeni položaji centara emisijskih linija NV^0 i NV^- centra za mjerenja IPL odziva.

| IPL | | | |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Struja [pA] | 55 ± 5 | 50 ± 1 | 25 ± 1 |
| Laser [mW] | 4.2 | 32.3 | 32.3 |
| NV^0 [nm] | 574.70 ± 0.03 | 574.79 ± 0.08 | 574.72 ± 0.06 |
| NV^- [nm] | 640.3 ± 0.1 | 640.71 ± 0.2 | 640.51 ± 0.04 |

pletnosti, usrednjeni položaji centara emisijskih linija NV^0 i NV^- centra za mjerenja prikazanim na Slikama 5.10 i 5.11 dane su u Tablici 5.4. Izmjerene se vrijednosti slažu s vrijednostima danim u literaturi [9, 31].

Neovisno o svim diskutiranim manama i ograničenjima, LIBIL postav omogućava detekciju promjene intenziteta emisijskih linija centara boje te njihovu otpornost na zračenje za parametre ionskog snopa koji su nedostupni standardnom IBIL postavu. Kao što je već spomenuto, za razliku od prijašnjeg IBIL postava inkorporiranog u komoru mikroprobe [30], LIBIL postavom moguće je raditi kvalitetnija IL mjerenja (bez lasera), osnovna PL mjerenja (bez ionskog snopa) te IPL mjerenja. Daljnje istraživanje utjecaja lasera na formaciju i destrukciju implantiranih centara sistematičnim istraživanjem utjecaja parametara implantacije i laserske fotopobude te unaprjeđenje LIBIL postava korištenjem boljih optičkih sustava i prelazak na konfokalni pristup izvedbe, omogućilo bi bolji uvid u dinamiku razvoja centara boje te njihovu otpornost na zračenje za režim rada koji nije dostupan prijašnjim tehnikama što bi omogućilo njihovu jednostavniju i efikasniju implementaciju u buduće znanstvene i tehnološke svrhe.

6 Zaključak

U ovome radu opisan je razvoj te naknadno testiranje i optimizacija LIBIL postava za *in situ* optičku karakterizaciju implantiranih NV centara boje u dijamantu.

Opisana su mjerenja na monokristalnom dijamantu tipa IIa uporabom IBIL postava inkorporiranog u komoru mikroprobe za snopove H^+ iona energije 2 MeV i C^{3+} iona energija 6 MeV za različite struje ionskih snopova te je utvrđena razlika između brzine formacije i destrukcije centara boje te akumulacije defekata za različite snopove prikazom ovisnosti intenziteta emisijskih linija centra boja o deponiranoj dozi. S obzirom na to da je akumulacija neželjenih defekata bila prebrza za snop C^{3+} iona, u daljnjim je mjerenjima korišten samo snop H^+ iona. PL mjerenjima dva područja na monokristalnom dijamantu tipa IIa, ozračenih ionskim snopovima iste struje uz iste konačne deponirane doze s time da je jedno područje obasjano laserom tijekom ozračivanja, uporabom konfokalnog mikroskopa, zamijećeno je da laser nema negativan utjecaj na formaciju centara boje te da eventualno usporava formaciju (ili pospješuje regeneraciju) neželjenih defekata koje guše luminiscenciju. Usporedbom PL mjerenja napravljenih na LIBIL postavu s mjerenjima napravljenih na konfokalnom mikroskopu, pokazano je da je LIBIL postavom moguće raditi osnovna PL mjerenja, no da je za detaljniju diskusiju i dalje potrebno koristiti konfokalni mikroskop. Mjerenjem IL i IPL odziva na monokristalnom dijamantu tipa IIa za različite struje ionskog snopa uporabom LIBIL postava, primijećeno je postojanje ovisnosti formacije i destrukcije centara boja o struji ionskog snopa što bi značilo da je u budućim istraživanjima dinamike evolucije centara potrebno obratiti pozornost na korištenu struju ionskog snopa. Također, utvrđeno je da su dobivene $F_{\frac{1}{2}}$ vrijednosti (s prikaza ovisnosti intenziteta emisijskih linija centara boja o deponiranoj dozi), određene za IL i IPL mjerenjima za iste struje ionskog snopa, usporedive što ukazuje da se mjerenje IPL odziva može koristiti za proučavanje otpornosti na zračenje centara boje. Usporedbom mjerenja za iste vrijednosti struja ionskog snopa mjerenih na IBIL postavu inkorporiranog u komoru mikroprobe i LIBIL postava, utvrdilo se da je LIBIL postav efikasniji u detekciji IL signala zahvaljujući svojoj optimalnoj geometriji. Mjerenjem IL i IPL odziva na polikristalnom dijamantu tipa Ia uporabom LIBIL postava, pokazalo se da mjerenje IPL odziva omogućuje detekciju ovisnosti intenziteta emisijskih linija o deponiranoj dozi za struju ionskog snopa za koju to nije bilo moguće

mjerenjem IL odziva. Mjerenjem IL i IPL odziva za monokristalni dijamant tipa Ib ponovno je utvrđeno da je mjerenjem IPL odziva moguće detektirati ovisnosti intenziteta emisijskih linija o deponiranoj dozi za struje ionskog snopa za koje to nije bilo moguće mjerenjem IL odziva, no ovaj put i za struje ionskog snopa za koje uopće nije bilo moguće detektirati IL odziv.

Razvijenim LIBIL *in situ* postavom za optičku karakterizaciju implantiranih centara boje u dijamantu moguće je raditi IL mjerenja (bez lasera), osnovna PL mjerenja (bez ionskog snopa) i IPL mjerenja što omogućava uvid u evoluciju centara boje prilikom ozračivanja ionskim snopom za režim rada koji je nedostupan IBIL postavu inkorporiranom u komoru mikroprobe. Daljnja se istraživanja mogu usmjeriti u proučavanje utjecaja lasera i struje ionskog snopa na formaciju i destrukciju implantiranih centara boje te na unaprjeđenje LIBIL postava korištenjem boljih optičkih sustava i prelaskom na konfokalni pristup izvedbe te korištenje lasera za lokalno žarenje područja na uzorcima. Unaprjeđenje LIBIL postava omogućilo bi bolji uvid u dinamiku razvoja centara boje i njihovu otpornost na zračenje te otpornost na zračenje ostalih fotoluminescentnih materijala. Bolje razumijevanje formacije centara boje omogućilo bi njihovu efikasniju i kontrolabilniju proizvodnju što bi olakšalo i pospješilo njihovu implementaciju u buduće znanstvene i tehnološke svrhe.

Literatura

- [1] David D Awschalom, Ronald Hanson, Jörg Wrachtrup, and Brian B Zhou. Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins. *Nature Photonics*, 12(9):516–527, 2018.
- [2] Ariful Haque and Sharaf Sumaiya. An overview on the formation and processing of nitrogen-vacancy photonic centers in diamond by ion implantation. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 1(1):6, 2017.
- [3] Romana Schirhagl, Kevin Chang, Michael Loretz, and Christian L Degen. Nitrogen-vacancy centers in diamond: nanoscale sensors for physics and biology. *Annual review of physical chemistry*, 65(1):83–105, 2014.
- [4] Marcus W Doherty, Neil B Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup, and Lloyd CL Hollenberg. The nitrogen-vacancy colour centre in diamond. *Physics Reports*, 528(1):1–45, 2013.
- [5] Tobias Lühmann, Jan Meijer, and Sébastien Pezzagna. Charge-assisted engineering of color centers in diamond. *physica status solidi (a)*, 218(5):2000614, 2021.
- [6] Jonas Beyer, Thomas Bjørn Egede Grønbech, Jiawei Zhang, Kenichi Kato, and Bo Brummerstedt Iversen. Electron density and thermal motion of diamond at elevated temperatures. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 79(1):41–50, 2023.
- [7] Adam Gali, Maria Fyta, and Efthimios Kaxiras. Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 77(15):155206, 2008.
- [8] Mark Fox. *Optical properties of solids*, volume 3. Oxford university press, 2010.
- [9] Alexander M Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [10] H.C. Chang, W.W.W. Hsiao, and M.C. Su. *Fluorescent Nanodiamonds*. Wiley, 2018.

- [11] Lorenza Viola, Emanuel Knill, and Seth Lloyd. Dynamical decoupling of open quantum systems. *Physical Review Letters*, 82(12):2417, 1999.
- [12] Nabeel Aslam, Gerhald Waldherr, Philipp Neumann, Fedor Jelezko, and Joerg Wrachtrup. Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection. *New Journal of Physics*, 15(1):013064, 2013.
- [13] D Benzeggouta and I Vickridge. Handbook on best practice for minimising beam induced damage during iba. *arXiv preprint arXiv:1303.3171*, 2013.
- [14] William R Leo. *Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach*. Springer Science & Business Media, 1994.
- [15] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, 2021.
- [16] Peter Sigmund. Particle penetration and radiation effects volume 2. In *Springer series in solid-state sciences*, volume 179. Springer, 2014.
- [17] Jorge Tirira, Yves Serruys, and Patrick Trocellier. *Forward recoil spectrometry: applications to hydrogen determination in solids*, volume 163. Springer, 1996.
- [18] Jens Lindhard and Morten Scharff. Energy loss in matter by fast particles of low charge. 1953.
- [19] Yafei Zhang, Chuanyi Zang, Hongan Ma, Zhongzhu Liang, Lin Zhou, Shangsheng Li, and Xiaopeng Jia. Hpht synthesis of large single crystal diamond doped with high nitrogen concentration. *Diamond and Related Materials*, 17(2):209–211, 2008.
- [20] Matteo Bosi. Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: a review. *RSC Advances*, 5(92):75500–75518, 2015.
- [21] Jason M Smith, Simon A Meynell, Ania C Bleszynski Jayich, and Jan Meijer. Colour centre generation in diamond for quantum technologies. *Nanophotonics*, 8(11):1889–1906, 2019.

- [22] Tobias Lühmann, Nicole Raatz, Roger John, Margarita Lesik, Jasper Rödiger, Marc Portail, Dominik Wildanger, Felix Kleissler, Kai Nordlund, Alexander Zaitsev, et al. Screening and engineering of colour centres in diamond. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(48):483002, 2018.
- [23] Leonard Rubin and John Poate. Ion implantation in silicon technology. *Industrial Physicist*, 9(3):12–15, 2003.
- [24] Hideo Hosono and Noriaki Matsunami. Defect formation in amorphous SiO_2 by ion implantation: Electronic excitation effects and chemical effects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141(1-4):566–574, 1998.
- [25] Jochen P Biersack and Leroy G Haggmark. A monte carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nuclear instruments and methods*, 174(1-2):257–269, 1980.
- [26] Kin On Ho, Yang Shen, Yiu Yung Pang, Wai Kuen Leung, Nan Zhao, and Sen Yang. Diamond quantum sensors: from physics to applications on condensed matter research. *Functional Diamond*, 1(1):160–173, 2022.
- [27] Facility equipment and experimental end stations. <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-interakcije-ionskih-snopova/Clanci/Eksperimentalne-linije>.
- [28] Nuclear microprobe. <https://www.irb.hr/Zavodi/Zavod-za-eksperimentalnu-fiziku/Laboratorij-za-interakcije-ionskih-snopova/Clanci/Nuclear-microprobe>.
- [29] Yongqiang Wang and Michael Nastasi. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. MRS, Materials Research Soc., 2010.
- [30] Nikola Marković, Zdravko Siketić, D Cosic, HK Jung, NH Lee, W-T Han, and Milko Jakšić. Ion beam induced luminescence (ibil) system for imaging of radiation induced changes in materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 343:167–172, 2015.

- [31] C Manfredotti, S Calusi, A Lo Giudice, L Giuntini, M Massi, Paolo Olivero, and Alessandro Re. Luminescence centers in proton irradiated single crystal cvd diamond. *Diamond and related materials*, 19(7-9):854–860, 2010.
- [32] Donny Cosic, Mladen Bogovac, and Milko Jakšić. Data acquisition and control system for an evolving nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 451:122–126, 2019.
- [33] Encyclopaedia Britannica. <https://www.britannica.com/technology/microscope/Confocal-microscopes>.
- [34] SciPy documentation. https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.signal.find_peaks.html.
- [35] Paul HC Eilers and Hans FM Boelens. Baseline correction with asymmetric least squares smoothing. *Leiden University Medical Centre Report*, 1(1):5, 2005.
- [36] Ying Ren, Wei Lv, Xiaogang Li, Haoyong Dong, Nicolas Wöhrl, Xun Yang, Zhenxin Li, and Tao Wang. Effect of nitrogen on growth and optical properties of single-crystal diamond synthesized by chemical vapor deposition. *Materials*, 17(6):1311, 2024.