ЭФФЕКТЫ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ ФОНОНОВ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫМИ АЛМАЗАМИ

А.А. Хомич[1)], Р.А. Хмельницкий[2)], О.Н. Поклонская[3)], А.Н. Деревяго[3)], А.Г. Иванова[4)]
[1)]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия*
[2)]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия*
[3)]*Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь*
[4)]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский пр. 59, 119333 Москва, Россия*
antares-610@yandex.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, olga.poklonskaya@tut.by, deralexn@list.ru, ani@ns.crys.ras.ru

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) изучены изменения в микроструктуре природных и CVD алмазов после их облучения быстрыми реакторными нейтронами (флюенс нейтронов от $3\cdot10^{18}$ до $1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$) либо после имплантации ионами Ni или Xe и последующих отжигов. В спектрах КРС обнаружена тонкая структура плотности фононных состояний радиационно-поврежденного алмаза, установлена взаимосвязь наблюдаемых фононных мод с величинами длин свободного пробега фононов. Показано, что проявления конфайнмента фононов в спектрах КРС облученных алмазов обусловлено высокими концентрациями комплексов (ассоциатов) собственных дефектов. Установлено, что размеры кристаллитов в CVD алмазах и концентрация примеси азота в радиационно-поврежденных алмазах существенно не влияют на характер изменения спектров КРС при отжигах.

Ключевые слова: алмаз; комбинационное рассеяние; ионная имплантация; нейтроны; дефекты; конфайнмент фононов.

PHONON CONFINEMENT EFFECTS IN THE RAMAN SPECTRA OF RADIATION-MODIFIED DIAMONDS

A.A. Khomich[1)], R.A. Khmelnitsky[2)], O.N. Poklonskaya[3)], A.N. Dzeraviaha[3)], A.G. Ivanova[4)]
[1)]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia*
[2)]*Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia*
[3)]*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus*
[4)]*Shubnikov Institute of Crystallography RAS, 59 Leninskii Ave., 119333 Moscow, Russia*
antares-610@yandex.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, olga.poklonskaya@tut.by, deralexn@list.ru, ani@ns.crys.ras.ru

The changes in the microstructure of natural and CVD diamonds irradiated with fast reactor neutrons (neutron fluence from $3\cdot10^{18}$ to $1\cdot10^{20}$ cm^{-2}) or with Ni or Xe ion implantation and subsequent annealing were studied by Raman spectroscopy. The fine structure of the phonon density states in radiation-damaged diamond was found in the Raman spectra. The relationship of the observed phonon modes with the values of the free path of phonons was established. It is shown that the high concentrations of complexes (associates) of intrinsic defects is the cause of phonon confinement effects in the Raman spectra of irradiated diamonds. It has been established that crystallite sizes in CVD diamonds or nitrogen impurity concentration in radiation-damaged diamonds do not significantly affect the nature of changes in the Raman spectra during annealing runs.

Keywords: diamond; Raman scattering; ion implantation; neutrons; defects; phonon confinement.

Введение

Особенностью частично разупорядоченного алмаза является его метастабильность при нормальных условиях. Электронная подсистема дефектов структуры алмаза весьма лабильна и характеризуется множеством метастабильных состояний [1]. Облучение алмаза быстрыми нейтронами либо ионная имплантация способны создать в объеме алмаза высокую концентрацию дефектов, снижающих энергетический барьер для фазового перехода алмаз–графит. Радиационное повреждение (РП) и последующие высокотемпературные отжиги могут приводить как к восстановлению алмазной кристаллической решетки, так и к трансформации алмаза в материал со свойствами характерными для разных форм графита. Уровень РП, при котором алмаз в результате отжигов приобретает свойства, характерные для графита, называется критическим.

Электрические [2, 3] и оптические [4, 5] свойства облученных реакторными нейтронами алмазов изучались прежде всего в связи с проблемами деградации алмазных датчиков высокоэнергетических нейтронов и протонов [6]. При этом, если уровень повреждения алмазов был невелик (изменение плотности облученного материала < 1%), то после отжига алмаз восстанавливался. Тогда как после критического уровня РП, судя по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), происходила полная графитизация алмаза [7, 8].

Цель работы – установить закономерности изменений в спектрах КРС алмаза по мере повышения уровня РП и исследовать этим методом свойства алмазов с докритическим уровнем РП.

Методика эксперимента

В работе исследованы природные и осажденные из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) алмазы, облученные в потоке быстрых нейтронов ~10^{14} см$^{-2}$·с$^{-1}$ флюенсами Ф от $3\cdot10^{18}$ до $1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$ либо имплантированные ионами никеля (кинетическая энергия иона E_k = 335 MeV, флюенс Ф = $5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$) или ксенона (E_k = 130 MeV, Ф = $6.5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$). Отжиг РП алмазов проводился в вакууме в кварцевой или в графитовой печи при температурах до 800 °C в течение 1 h при каждой температуре. Измерения спектров КРС выполнялись на спектрометрах Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, Nanofinder HE (Lotis TII-Tokyo Instruments) и Bruker Senterra с возбуждением на 473, 488 и 532 нм.

Результаты и их обсуждение

Пространственные картины повреждения алмаза при облучении нейтронами и ионной имплантации различны. Нейтрон, как нейтральная частица, очень слабо взаимодействует с веществом. Быстрый нейтрон (с кинетической энергией в несколько мегаэлектронвольт) может выбить атом из узла решетки при попадании в его ядро. Сечение этого упругого процесса невелико, а неупругие процессы еще менее вероятны, поэтому РП облучаемого нейтронами материала оказывается макроскопически однородным по глубине материала. При ионной имплантации повреждение алмаза происходит неоднородно на глубине от долей до единиц микрометра, что существенно затрудняет исследование РП в алмазах оптическими методами. При проникновении в кристалл ионы теряют свою энергию, как из-за упругих столкновений, так и при взаимодействии с электронной подсистемой. В первом приближении считается, что оба вида потерь не зависят друг от друга и действуют одновременно, формируя профиль РП. Перед измерениями спектров КРС по всей глубине повреждения алмаза на части имплантированных образцов были сделаны косые шлифы [4, 5], что позволило с высоким пространственным разрешением проследить за трансформацией алмазной решетки и поведением дефектов методами конфокального КРС. Для оценки пространственного распределения атомов, выбитых из своих мест, использовался компьютерный алгоритм SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [6], основанный на статистическом методе Монте-Карло, приближении парных столкновений и полуэмпирическом описании потенциалов взаимодействия быстрых частиц с электронной и атомной подсистемами.

На рис. 1 представлена трансформация спектров КРС, измеренных вдоль поверхности косого шлифа алмаза, имплантированного ионами никеля. Спектр КРС вблизи поверхности образца радикально отличается от спектра неповрежденного алмаза, в котором присутствует только узкий пик на частоте 1332 см$^{-1}$. В результате РП ионно-имплантированных алмазов интенсивность алмазного пика в спектрах КРС уменьшается (рис. 1, 2), он уширяется и смещается к меньшим частотам.

Такое поведение алмазного пика может быть обусловлено как увеличением межатомных расстояний за счет разбухания решетки и вызванными этим упругими напряжениями на границе раздела

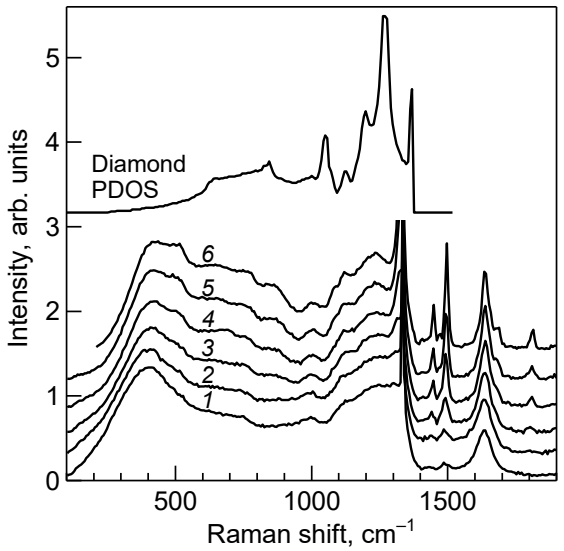

Рис. 1. Спектры КРС, измеренные вдоль косого шлифа под углом ~5° природного алмаза, имплантированного ионами Ni (335 MeV; Ф = $5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$). Концентрации вакансий радиационного происхождения на различной глубине повреждения (указаны в скобках) рассчитаны с помощью программы SRIM и составили для спектров: *1* – $1.15\cdot10^{22}$ см$^{-3}$ (28.1 мкм), *2* – $7.0\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (27.3 мкм), *3* – $4.3\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (26.5 мкм), *4* – $2.9\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (25.8 мкм), *5* – $2.0\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (25.0 мкм) и *6* – $1.2\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (23.5 мкм). Длина волны возбуждения спектров КРС – 532 нм. Для наглядности спектры последовательно смещены по вертикали. В верхней части рисунка в том же масштабе по горизонтали представлена PDOS алмаза по данным [7]

Fig.1. Raman spectra measured along oblique sections at an angle of ~5° of natural diamond crystal implanted with Ni ions (335 MeV; Ф = $5\cdot10^{14}$ cm^{-2}). The irradiation induced vacancy concentrations at various damage depths (indicated in parentheses) were calculated using the SRIM program and for the spectra were: *1* – $1.15\cdot10^{22}$ cm^{-3} (28.1 μm), *2* – $7.0\cdot10^{21}$ cm^{-3} (27.3 μm), *3* – $4.3\cdot10^{21}$ cm^{-3} (26.5 μm), *4* – $2.9\cdot10^{21}$ cm^{-3} (25.8 μm), *5* – $2.0\cdot10^{21}$ cm^{-3} (25.0 μm) and *6* – $1.2\cdot10^{21}$ cm^{-3} (23.5 μm). The excitation wavelength of the Raman spectra is 532 nm. For clarity, the spectra are sequentially shifted vertically. In the upper part of the figure, the diamond PDOS is shown in the same horizontal scale according to [7]

РП и неимплантированного алмаза, так и эффектами размерного ограничения волновой функции фонона в разупорядоченном алмазе, изменением объема области формирования сигнала КРС за счет увеличения коэффициента поглощения на длине волны возбуждения, а также уменьшения времени жизни фононов из-за высокой концентрации дефектов. Помимо уширенного и смещенного алмазного пика в спектрах КРС присутствует широкая структурная полоса в диапазоне 100–1375 см$^{-1}$, характерная для материала, в котором отсутствует трансляционная симметрия, и отражающая плотность фононных состояний алмаза (PDOS – phonon density of states). Форма этой полосы чувствительна к уровню РП алмаза (рис. 1) и при уменьшении уровня повреждения в спектре КРС проявляются отчетливые максимумы и особенности, положение которых с высокой точностью совпадает с частотами оптических и акустических фононов на краях зоны Бриллюэна. Такой же набор полос наблюдается в спектрах природного алмаза, имплантированного ионами ксенона (рис. 2).

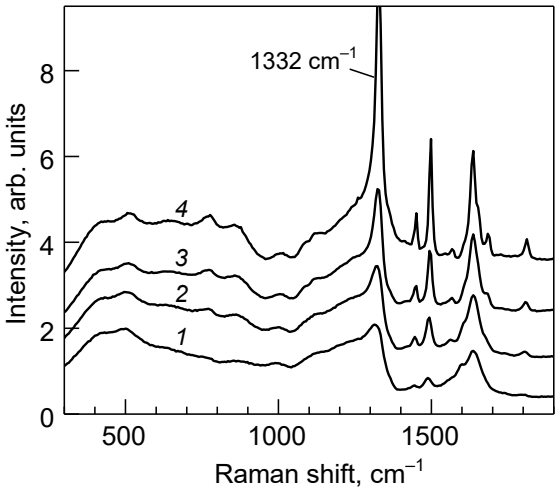

Рис. 2. Спектры КРС, измеренные вдоль косого шлифа под углом ~9° природного алмаза, имплантированного ионами ксенона (130 МэВ; $6.5\cdot10^{14}$ см$^{-2}$) и отожженного при 300 °С. Концентрации вакансий после имплантации на различной глубине повреждения (указаны в скобках) рассчитаны с помощью программы SRIM и составили для спектров: *1* – $2.4\cdot10^{22}$ см$^{-3}$ (6.7 мкм), *2* – $1.4\cdot10^{22}$ см$^{-3}$ (5.3 мкм), *3* – $9\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (4.0 мкм) и *4* – $4\cdot10^{21}$ см$^{-3}$ (0.5 мкм). Длина волны возбуждения – 473 нм

Fig. 2. Raman spectra measured along oblique sections at an angle of ~9° of natural diamond, implanted with xenon ions (130 MeV; $6.5\cdot10^{14}$ cm^{-2}) and annealed at 300 °C. The vacancy concentration after implantation at various damage depths (indicated in parentheses) were calculated using the SRIM program and for spectra were: *1* – $2.4\cdot10^{22}$ cm^{-3} (6.7 μm), *2* – $1.4\cdot10^{22}$ cm^{-3} (5.3 μm), *3* – $9\cdot10^{21}$ cm^{-3} (4.0 μm) and *4* – $4\cdot10^{21}$ cm^{-3} (0.5 μm). The excitation wavelength is 473 nm

Спектры КРС облученных алмазов до отжига (рис. 3(*a*), (*b*), спектры *1*) характерны для углеродного материала, в котором отсутствует трансляционная симметрия. Форму спектра в целом определяют две широкие интенсивные полосы на 400 и 1230 см$^{-1}$, на фоне которых разрешаются особенности на 500, 730, 970 и 1090 см$^{-1}$. До проведения отжигов только в спектрах КРС CVD алмаза с меньшим уровнем РП ($\Phi = 3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$) присутствует смещенная к меньшим частотам алмазная полоса (рис. 3(*c*)), Полоса с максимумом вблизи 1610–1640 см$^{-1}$ обусловлена комплексами (ассоциатами) собственных дефектов, включающими в свой состав группы С=С.

При повышении температуры отжига интенсивность широкой полосы на 400 см$^{-1}$ снижается по отношению к структурной полосе (400–1300 см$^{-1}$). Алмазная линия вначале проявляется в виде широкой полосы с максимумом вблизи 1300 см$^{-1}$ и при повышении температуры отжига смещается примерно на 1315–1320 см$^{-1}$. Полоса на 1630 см$^{-1}$ также возрастает до отжигов при 625 °С, после чего расщепляется на несколько компонент с уменьшением интенсивности. Изменения структуры спектров КРС облученных алмазов ($\Phi = 1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$ и $2\cdot10^{19}$ см$^{-2}$; рис. 3(*a*) и 3(*b*) соответственно) в процессе отжигов в целом практически идентичны. Это подтверждает тезис о том, что в определенном диапазоне флюенсов структура облучаемого алмаза практически не зависит от уровня повреждения и исходного примесно-дефектного состава облучав-

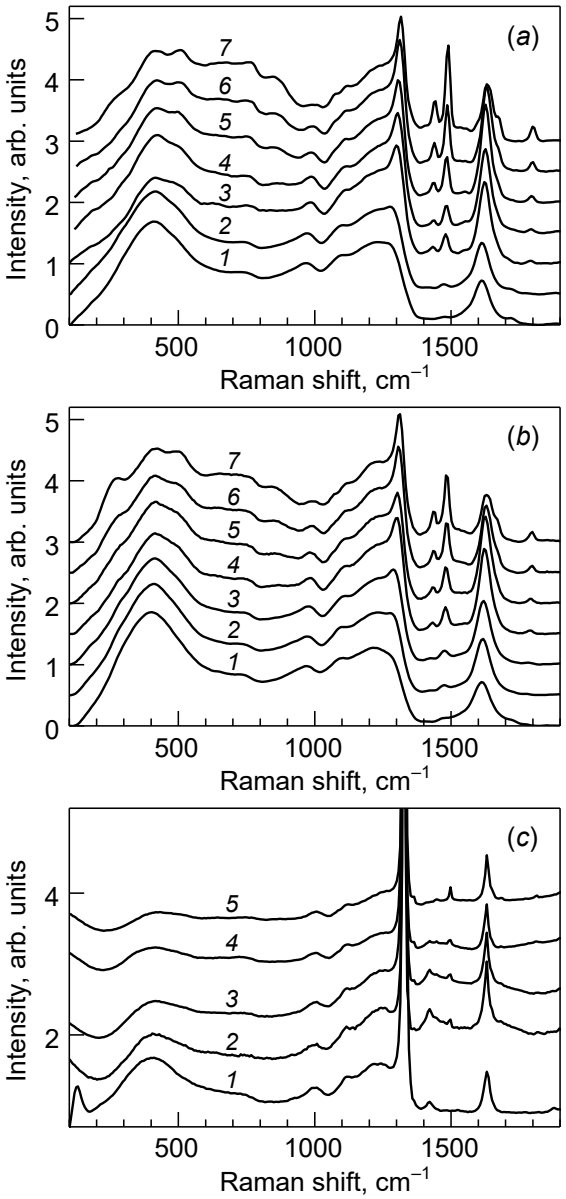

Рис. 3. (*a*) Спектры КРС природного алмаза, облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 1\cdot10^{20}$ см$^{-2}$, после облучения (*1*) и после отжигов при температурах, °С: 300 (*2*), 450 (*3*), 500 (*4*), 625 (*5*), 675 (*6*) и 775 (*7*); (*b*) Спектры КРС CVD алмаза, облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 2\cdot10^{19}$ см$^{-2}$, после облучения (*1*) и последующих отжигов при температурах, °С: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*), 625 (*5*), 700 (*6*) и 800 (*7*); (*c*) Спектры КРС CVD алмаза, облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$, после облучения (*1*) и отжигов при температурах, °С: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*) и 800 (*5*). Спектры на рисунках (*a*) и (*b*) записаны с возбуждением на длине волны 488 нм, на (*c*) – 473 нм

Fig. 3. (*a*) Raman spectra of natural diamond irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 1\cdot10^{20}$ cm^{-2}, after irradiation (*1*) and after annealing at temperatures, °C: 300 (*2*), 450 (*3*), 500 (*4*), 625 (*5*), 675 (*6*) and 775 (*7*); (*b*) Raman spectra of CVD diamond irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 2\cdot10^{19}$ cm^{-2}, after irradiation (*1*) and subsequent annealing at temperatures, °C: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*), 625 (*5*), 700 (*6*) and 800 (*7*); (*c*) Raman spectra of CVD diamond irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 3\cdot10^{18}$ cm^{-2}, after irradiation (*1*) and after annealing at temperatures, °C: 400 (*2*), 450 (*3*), 550 (*4*) and 800 (*5*). The spectra in parts (*a*) and (*b*) were recorded with excitation at 488 nm wavelength, in part (*c*) – at 473 nm

шихся алмазов [9]. Форма спектра КРС и ее поведение при отжигах у облученных нейтронами (рис. 3) и имплантированных ионами алмазов (рис. 1 и 2) близки, что согласуется с представлением о вторичном характере повреждения алмаза. У алмаза с $\Phi = 3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$ отжиг при 800 °C приводит к практически полному исчезновению низкочастотных полос в спектрах КРС (рис. 3(*c*)). На образцах CVD алмазов измерения спектров КРС проводились как с ростовой, так и с нуклеативной стороны. Оказалось, что размер кристаллита не оказывает существенного влияния на динамику изменения спектров КРС в процессе отжига.

В алмазе частоты фононов в особых точках зоны Бриллюэна имеют значения от 1332.5 см$^{-1}$ (для LO(Г), TO(Г)) до 553 см$^{-1}$ (для TA(*L*)), что не может объяснить наличие в спектре КРС самых низкочастотных полос, где регистрируется широкая полоса, обусловленная так называемым бозонным пиком (400 см$^{-1}$; рис. 3), характерным для аморфных материалов [10]. Его появление в спектрах КРС РП алмазов обусловлено уменьшением длины корреляции фононов до 1 нм. Интенсивность бозонного пика, его полуширина и положение максимума закономерно изменяются как с увеличением уровня РП, так и в зависимости от температуры последующего отжига. Резко различающиеся удельные плотности кристаллического и аморфного алмаза вызывают механические напряжения в радиационно-поврежденном алмазе (до 14 ГПа) и его разбухание [9]. Величина разбухания (вплоть до 40 об.%) не может быть объяснена высокой концентрацией точечных дефектов в РП алмазе и соответствующим изменением параметра кристаллической алмазной решетки, обычно не превышающим 5% в пересчете на объем элементарной ячейки.

Заключение

Обнаружено, что форма спектров КРС алмазов при высоком докритическом радиационном повреждении определяется эффектом конфайнмента фононов. Установлено, что в спектрах КРС радиационно-поврежденных алмазов основные закономерности в изменении амплитуды, положения и полуширины алмазной линии, бозонного пика, а также трансформации структурной низкочастотной полосы и обусловленных комплексами точечных дефектов узких высокочастотных полос несущественно зависят от способа и степени первичного радиационного повреждения, а также от дефектно-примесного состава алмазов.

Работа поддержана РНФ (грант № 18-72-00076). Исследования спектров КРС природного алмаза, имплантированного ионами никеля с энергией 335 МэВ, выполнены в рамках проектов РФФИ № 19-52-04008 и БРФФИ № Ф19РМ-054.

Библиографические ссылки

1. Поклонская О.Н. Электронный спиновый резонанс облученных нейтронами поликристаллических CVD-алмазов: состояние спинового стекла. *Вестник БГУ. Серия 1: Физика, Математика, Информатика* 2013; (2):60–65.
2. Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications* 1981; 39(5): 625–629.
3. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Hu X.J., Хомич А.А., Попович А.Ф., Власов И.И. и др. Влияние радиационного повреждения на оптические, электрические и теплофизические свойства CVD алмазных пленок. *Журнал прикладной спектроскопии* 2013; 80(5): 719–726.
4. Поклонская О.Н., Хомич А.А. Комбинационное рассеяние света в кристалле алмаза, имплантированном высокоэнергетическими ионами никеля. *Журнал прикладной спектроскопии* 2013; 80(5): 727–732.
5. Поклонская О.Н., Вырко С.А., Хомич А.А., Аверин А.А., Хомич А.В., Хмельницкий Р.А. и др. Комбинационное рассеяние света в имплантированных высокоэнергетическими ионами никеля и в облученных быстрыми нейтронами кристаллах природного алмаза. *Журнал прикладной спектроскопии* 2014; 81(6): 879–887.
6. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D., *SRIM–The Stopping and Ranges of Ions in Matter.* Chester, MD: SRIM Co; 2008. 398 p.
7. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
8. Агафонов С.С., Глазков В.П., Николаенко В.А., Соменков В.А. Ближний порядок в облученных алмазах *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики* 2005; 81(3): 154–156.
9. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Damage accumulation in diamond during ion implantation. *Journal of Materials Research* 2015;30(9):1583–1592.
10. Chumakov A.I., Monaco G., Han X., Xi L., Bosak A., Paolasini L. et al. Relation between the boson peak in glasses and van Hove singularity in crystals. *Philosophical Magazine* 2016; 96(7-9): 743–753.

References

1. Poklonskaya O.N. Electron spin resonance of CVD diamonds irradiated with neutrons: state of spin glass. *BSU Bulletin: Physics, Mathematics, Informatics* 2013; (2): 60–65. (In Russian).
2. Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications* 1981; 39(5): 625–629.
3. Khomich A.V., Khmelnitskii R.A., Hu. X.J., Khomich A.A., Popovich A.F., Vlasov I.I. et al. Radiation damage effects on optical, electrical, and thermophysical properties of CVD diamond films. *Journal of Applied Spectroscopy* 2013; 80(5): 707–714.
4. Poklonskaya O.N., Khomich A.A. Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions. *Journal of Applied Spectroscopy* 2013; 80(5):715–720.
5. Poklonskaya O.N., S.A. Vyrko, A.A. Khomich, A.A. Averin, A.V. Khomich, R.A. Khmelnitsky et al. Raman scattering in natural diamond crystals implanted with high-energy ions and irradiated with fast neutrons. *Journal of Applied Spectroscopy* 2015; 81(6): 969–977.
6. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. *SRIM–The Stopping and Ranges of Ions in Matter*. Chester, MD: SRIM Co; 2008. 398 p.
7. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
8. Agafonov S.S., Glazkov V.P., Nikolaenko V.A., Somenkov V.A. Short-range order in irradiated diamonds. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 2005; 81(3): 122-124.
9. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Damage accumulation in diamond during ion implantation. *Journal of Materials Research* 2015; 30(9): 1583–1592.
10. Chumakov A.I., Monaco G., Han X., Xi L., Bosak A., Paolasini L. et al. Relation between the boson peak in glasses and van Hove singularity in crystals. *Philosophical Magazine* 2016; 96(7-9): 743–753.