

## ДВУХФОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В РАДИАЦИОННО-ПОВРЕЖДЕННЫХ АЛМАЗАХ

А.А. Хомич<sup>1)</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>2)</sup>, А.И. Ковалев<sup>3)</sup>, М.В. Козлова<sup>4)</sup>, А.В. Хомич<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1,  
141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru, alex-khomich@mail.ru

<sup>2)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва,  
Россия, khmelnitskyra@lebedev.ru

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,  
Беларусь, kovalev.aleksand@gmail.com

<sup>4)</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1/2,  
119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

Исследовано влияние облучения синтетических и природных алмазов быстрыми нейтронами с флюенсами  $\Phi$  от  $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> до  $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup> и последующих отжигов в диапазоне от 100 до 1650 °С на спектры ИК поглощения. Обнаружено, что радиационное повреждение алмазов вызывает уширение, длинноволновое смещение максимумов и снижение амплитуды характерных полос поглощения в области двухфоновых переходов. Исследованы трансформации спектров ИК поглощения в ходе последовательных отжигов. Показано, что для образцов, облученных с  $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$  нейтронов / см<sup>-2</sup> и выше, отжиги при предельных для алмаза температурах не приводят к полному восстановлению формы спектра и положения максимумов полос двухфоновонного поглощения. В работе обсуждаются возможные механизмы влияния радиационного повреждения на спектры двухфоновонного поглощения алмазов.

**Ключевые слова:** алмаз; облучение нейтронами; ИК поглощение; комбинационное рассеяние света.

## TWO-PHONON ABSORPTION IN RADIATION-DAMAGED DIAMONDS

A.A. Khomich<sup>1)</sup>, R.A. Khmelnitsky<sup>2)</sup>, A.I. Kovalev<sup>3)</sup>, M.V. Kozlova<sup>4)</sup>, A.V. Khomich<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedenskogo Sq.,  
141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru, alex-khomich@mail.ru

<sup>2)</sup>Lebedev Physical Institute RAS,  
53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia, khmelnitskyra@lebedev.ru

<sup>3)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kovalev.aleksand@gmail.com

<sup>4)</sup>Moscow State University,  
Leninskie Gory 1/2, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru

The effect of irradiation of synthetic and natural diamonds with fast neutrons with fluences  $\Phi$  from  $1 \cdot 10^{18}$  cm<sup>-2</sup> to  $1 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-2</sup> and subsequent annealing in the range from 100 to 1650 °C on the IR absorption spectra has been studied. It was found that radiation damage to diamonds causes broadening, long-wavelength shift of the maxima and a decrease in the amplitude of characteristic absorption bands in the two-phonon region. This is the first observation of the radiation damage effect on the two-phonon absorption spectra in crystals with a diamond structure. The transformations of the IR absorption spectra in the course of successive annealing have been investigated. It has been shown that for samples irradiated with  $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$  neutrons per cm<sup>2</sup>, annealing at the extremal temperatures for diamond does not lead to a complete restoration of the spectrum shape of the two-phonon absorption bands. The IR spectroscopic data are compared with the Raman spectra of the same samples. The possible mechanisms of the radiation damage effect on the two-phonon absorption spectra of diamonds are discussed, in particular, an effective increase in the lattice constant due to a high concentration of defect complexes, irradiation-induced amorphization of diamond, and the formation of inclusions of non-diamond sp<sup>3</sup>-carbon as a result of irradiation and high-temperature annealing.

**Keywords:** diamond; neutron irradiation; IR absorption; Raman scattering.

## Введение

В совершенном алмазе оптическое поглощение отсутствует во всем спектральном диапазоне вплоть до межзонных переходов вблизи 5.4 эВ, а при более низких энергиях возможно только поглощение с участием фононов, причем в отсутствие примесей и дефектов поглощение фотонов с образованием только одного фонона запрещено правилами отбора. Единственная относительно интенсивная полоса поглощения в беспримесном алмазе - поглощение с образованием двух фононов, которое наблюдается в диапазоне 1650-2665  $\text{см}^{-1}$ . Считается, что коэффициент поглощения в области двухфононного поглощения в алмазе имеет фундаментальный характер, поэтому спектры поглощения в области двухфононной полосы используются в качестве калибровки для определения толщины при обработке спектров поглощения природных алмазов.

Цель работы – исследовать влияние облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига алмазов на их спектры двухфононного поглощения.

## Материалы и методы исследования

Пластины природных и CVD алмазов облучались в потоке быстрых нейтронов интенсивностью  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  флюенсами  $\Phi$  от  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ . Отжиг проводился в течение 60 минут в печи с графитовыми стенками в вакууме  $10^{-5}$  Торр при температурах от 200 до 1650 °С. ИК спектры измерялись после каждого отжига на спектрометрах PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR и Bruker 70v FT-IR. При расчете коэффициента поглощения в качестве толщины образца применялась его толщина до облучения, то есть эффект свеллинга (распухания) алмаза вследствие радиационного повреждения не учитывался.

## Результаты эксперимента

После облучения быстрыми нейтронами с флюенсами  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и более алмазы становились полностью непрозрачными на просвет и за счет обуслов-

ленного высокой концентрацией радиационных дефектов интенсивного однофононного поглощения ( $1350 \text{ см}^{-1}$  и ниже) и возрастающей в коротковолновую сторону обусловленной  $\text{sp}^2$ -углеродом широкой полосы поглощения, оставались относительно прозрачными только в диапазоне 1400-2500  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1). В этом спектральном интервале в необлученных алмазах доминирует полоса двухфононного поглощения с характерными максимумами на 1975, 2030 и 2160  $\text{см}^{-1}$  и коэффициентами поглощения  $\sim 13\text{-}14 \text{ см}^{-1}$  [1]. До облучения нейтронами коэффициенты поглощения в исследованных алмазах совпадали с литературными данными [1].

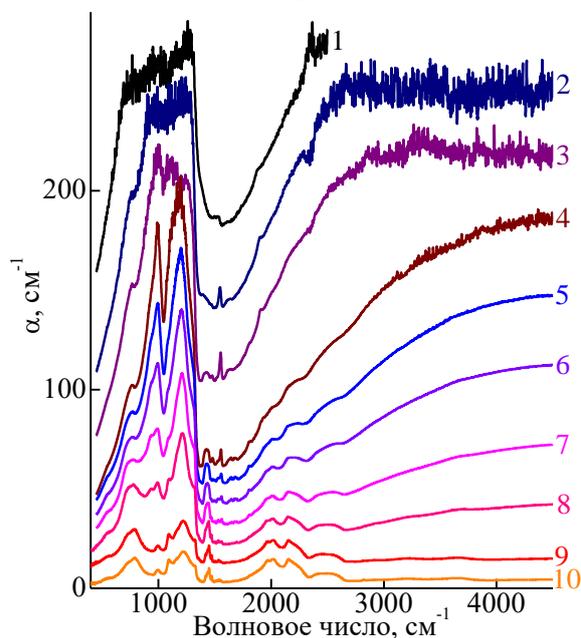


Рис. 1. Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400, (5) - 550, (6) - 630, (7) - 700, (8) - 850, (9) - 940, (10) - 1000, (11) - 1045, (12) - 1100, (13) - 1175, (14) - 1260, (15) - 1310, (16) - 1390 и (17) - 1540 °С. Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали  
Fig. 1. IR absorption spectra of a CVD diamond film irradiated with fast neutrons with a fluence of  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  before irradiation (1) and annealed for 1 hour at temperatures: (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400, (5) - 550, (6) - 630, (7) - 700, (8) - 850, (9) - 940, (10) - 1000, (11) - 1045, (12) - 1100, (13) - 1175, (14) - 1260, (15) - 1310, (16) - 1390 and (17) - 1540 °C. For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

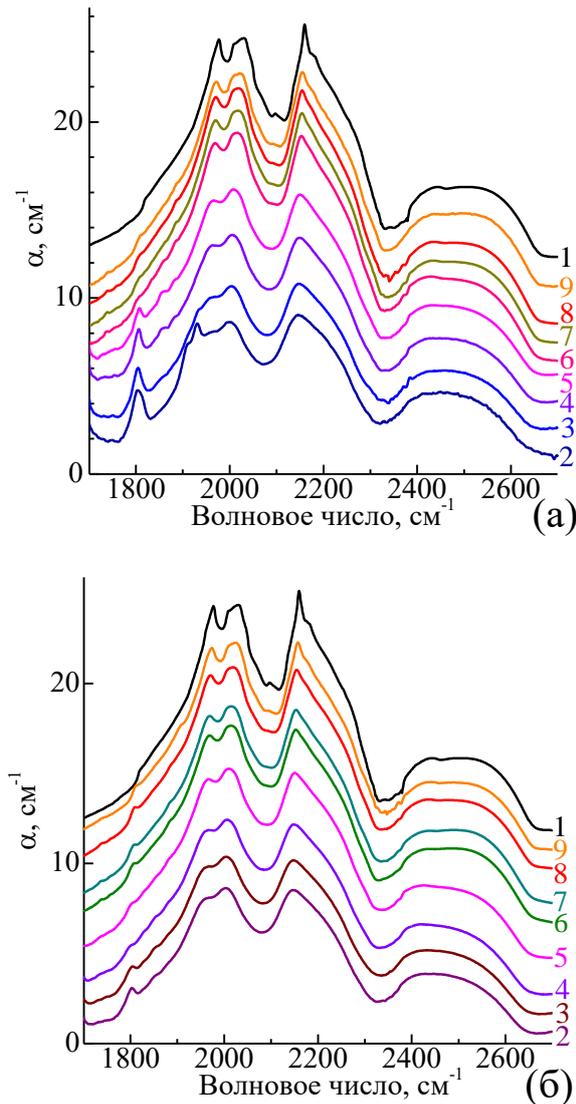


Рис. 2. Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 765, (3) - 825, (4) - 870, (5) - 935, (6) - 1175, (7) - 1260, (8) - 1310 °C, (9) - 1500 °C (а) и облученной быстрыми нейтронами с флюенсом  $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 900, (3) - 940, (4) - 1005, (5) - 1150, (6) - 1375, (7) - 1465, (8) - 1555 °C, (9) - 1680 °C (б). Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали  
Fig. 2. IR absorption spectra of a CVD diamond film irradiated with fast neutrons with a fluence of  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  before irradiation (1) and annealed for 1 hour at temperatures: (2) - 765, (3) - 825, (4) - 870, (5) - 935, (6) - 1175, (7) - 1260, (8) - 1310 °C, (9) - 1500 °C (a) and irradiated with fast neutrons with fluence  $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  before irradiation (1) and annealed for 1 hour at temperatures: (2) - 900, (3) - 940, (4) - 1005, (5) - 1150, (6) - 1375, (7) - 1465, (8) - 1555 °C, (9) - 1680 °C (b). For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

Нейтронное облучение существенно влияет как на форму двухфоновой полосы поглощения, так и на ее амплитуду. Даже после восстанавливающих отжигов при температурах вплоть до 765 °C коэффициент поглощения в максимуме полосы почти в два раза ниже, чем в необлученном алмазе (рис. 2). По мере повышения температуры происходит отжиг дефектов, которые проявляется как в спектре однофоновом поглощения, так и в диапазоне 1350-1850  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1).

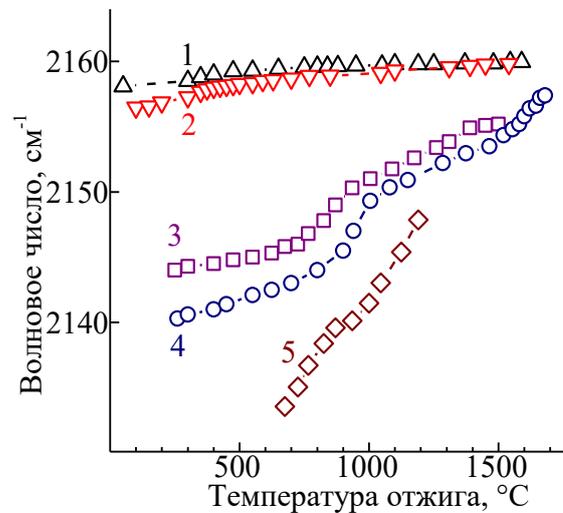


Рис. 3. Положение максимума на 2160  $\text{см}^{-1}$  полосы двухфоновом ИК поглощения в CVD алмазах, облученных быстрыми нейтронами с флюенсами  $1 \cdot 10^{18}$  (1),  $3 \cdot 10^{18}$  (2),  $1 \cdot 10^{19}$  (3),  $2 \cdot 10^{19}$  (4), и  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  (5) в зависимости от температуры их отжига  
Fig. 3. Position of the maximum at 2160  $\text{см}^{-1}$  of the two-phonon IR absorption band in CVD diamonds irradiated with fast neutrons with fluences  $1 \cdot 10^{18}$  (1),  $3 \cdot 10^{18}$  (2),  $1 \cdot 10^{19}$  (3),  $2 \cdot 10^{19}$  (4), and  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  in dependence on their annealing temperatures

В результате высокотемпературных отжигов полоса двухфоновом поглощения в ИК спектрах CVD алмазов, облученных с флюенсами  $1 \cdot 10^{18}$  и  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  практически восстанавливает свою форму и положение максимумов (рис.3), тогда как спектры алмазов с  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и выше не восстанавливаются даже после отжигов при предельно высоких для отжига алмаза при нормальном давлении (отжиги алмаза при температурах около 1700 °C приводят к необратимой графитизации алмазной поверхности).

## Обсуждение результатов

Облучение алмаза быстрыми нейтронами каскадного повреждения приводит к частичной аморфизации алмаза и его распуханию, причем с увеличением флюенса  $\Phi$  нейтронов доля аморфного алмаза [2] и эффективный параметр решетки [3] также возрастают. Аморфизованный алмаз в спектрах КР проявляется в виде широкого интенсивного бозонного пика с максимумом на  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ , а также в виде структурной полосы, повторяющей форму плотности фононных состояний, обусловленной эффектом конфинмента фононов (рис. 4) [2].

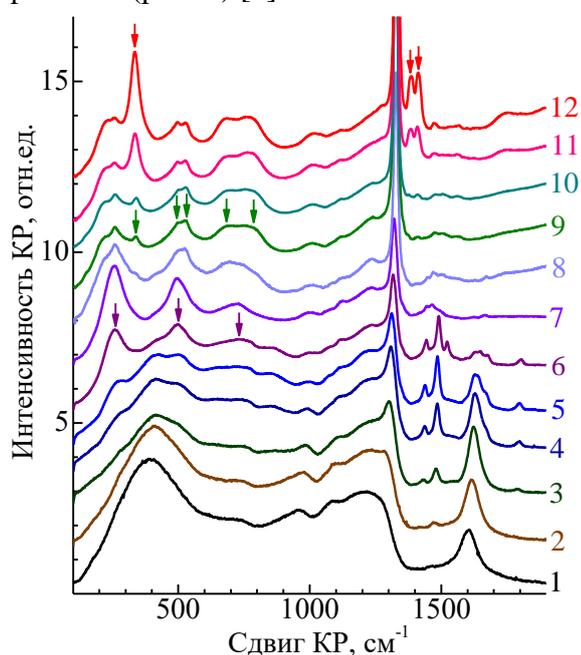


Рис. 4. Трансформация при отжигах спектров КР CVD алмаза, облученного быстрыми нейтронами с  $\Phi = 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и отожженного в течение 1 часа при температурах: (1) – 260, (2) – 450, (3) – 550, (4) – 700, (5) – 800, (6) – 900, (7) – 1005, (8) – 1285, (9) – 1375, (10) – 1465, (11) – 1520 и (12) – 1555 °C

Fig. 4. Transformation upon annealing of the Raman spectra of CVD diamond irradiated with fast neutrons with  $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  and annealed for 1 hour at temperatures: (1) 260, (2) 450, (3) 550, (4) 700, (5) 800, (6) 900, (7) 1005, (8) 1285, (9) 1375, (10) 1465, (11) 1520 and (12) 1555 °C

Отжиг приводит к восстановлению алмазного пика КР (отсутствовавшего в спектрах алмазов с  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и выше), но одновременно в спектрах КР появляет-

ся по меньшей мере три серии полос (отмечены стрелками на рис.4) с интенсивностью, соизмеримой с алмазным пиком. Сами спектры КР меняются немонотонно с ростом температуры отжига, что находится в согласии с поведением положения максимумов в спектрах двухфононного поглощения (рис. 3).

Важно отметить, что отмеченные стрелками частоты не совпадают с частотами фононов в особых точках для известных аллотропов углерода. Мы считаем, что смещение в длинноволновую сторону и уменьшение интенсивности полосы двухфононного поглощения обусловлено наличием в объеме облученных нейтронами (и отожженных) алмазов аморфизованных областей с удельной плотностью, отличной от алмазной, и областей, обогащенных высокой концентрацией структурно-упорядоченных дефектов. Дополнительный вклад в изменение формы полосы двухфононного поглощения и величины константы взаимодействия «фотон – двухфононный процесс» (в сторону снижения) может вносить эффективное увеличение параметра решетки (свеллинг) в радиационно-поврежденном алмазе.

Работа выполнена при поддержке гранта 20-52-04002 РФФИ, гранта Ф21-137 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (ИК спектроскопия) и проект РНФ 20-72-00122 (КР спектроскопия).

## Библиографические ссылки/References

1. Mildren R.P. Intrinsic optical properties of diamond. In Optical Engineering of Diamond. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag: Mildren, R.P., Rabeau, J.R., Eds.; 2001; pp. 1-34.
2. Khomich A.A., Khmel'nitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166(17 pp.)
3. Vance E. X-ray study of neutron irradiated diamond. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1971; 4(3): 257-262.