

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЯЕНИЯ АЛМАЗОВ, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ

А.В. Хомич¹⁾, А.Е. Карькин²⁾, В.Г. Ральченко³⁾, И.И. Власов³⁾, А.А. Хомич^{1,3)}, Н.М. Лапчук⁴⁾,
О.Н. Поклонская⁴⁾, Р.А. Хмельницкий⁵⁾, А.А. Аверин⁶⁾, А.А. Ширяев⁶⁾

¹⁾Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского 1, Фрязино, 141190, Россия, alex-khomich@mail.ru

²⁾Институт физики металлов УрО РАН,
ул.С.Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620219, Россия, aekarkin@rambler.ru

³⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, Москва, 119991, Россия, vlasov@nsc.gpi.ru

⁴⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, тел. 2095364, natali-lapchuk@rambler.ru

⁵⁾Физический Институт им. П. Н. Лебедева РАН,
Ленинский проспект, 53, Москва, 119991, Россия, roma@lebedev.ru

⁶⁾Институт физической химии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119991, Россия, shiryayev@phycs.ac.ru

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса исследовано влияние облучения реакторными нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ на оптические и парамагнитные свойства алмазов. Отжиг в вакууме приводит к восстановлению кристаллической решетки и появлению серии узких полос в спектрах КРС, природа и поведение которых при $T_{\text{отж}}$ от 1080 до 1650 °С изучены в сопоставлении с данными ЭПР, фото- и катодолюминесценции, а также рентгеновского фазового анализа. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Введение

Структурные и фазовые переходы в твердых телах при облучении являются предметом интенсивных исследований. Особый интерес представляет эффект индуцированной облучением аморфизации в первоначально кристаллических телах и восстановление кристаллической структуры при отжиге (фазовый переход «кристалл–стекло–кристалл»). Способность атомов углерода образовывать различные кристаллические модификации открывает широкие возможности для создания новых материалов. Цель работы — исследовать методами комбинационного рассеяния света (КРС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) структурные переходы и дефекты в облученных нейтронами и отожженных при $T_{\text{отж}}$ до 1650 °С алмазах.

Эксперимент

Поликристаллические алмазные пленки (АП) толщиной 0.4 мм с содержанием азота и химически связанного водорода на уровне $2.5 \cdot 10^{17}$ и $1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно, синтезировали в СВЧ плазме. Размер кристаллитов в АП увеличивается от субмикронных величин на подложечной (нуклеативной) стороне до сотни микрометров на ростовой стороне. Облучение отделенных от подложки Si свободных АП проводили реакторными нейтронами (поток $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) с флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{обл}} < 50 \text{ °С}$ [1]. В процессе облучения образцы герметично упаковывались в Al фольгу для обеспечения минимального разогрева и, соответственно, предотвращения диффузии междоузлий и вакансий в ходе облучения. Вакуумный отжиг проводился в графитовой печи в течение 60 мин для каждой температуры $T_{\text{отж}}$, спектры КРС и фотолюминесценции измерялись на спектрометрах LABRAM HR ($\lambda = 488 \text{ нм}$) и

Bruker Senterra ($\lambda = 785 \text{ нм}$), а сигнал ЭПР — спектрометром RadioPAN SE/X-2543. Фазовый анализ проведен на рентгеновском (Empyrean Panalytical) и на нейтронном дифрактометрах. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Структура

Генерация радиационных дефектов при облучении нейтронами приводит к увеличению параметра кристаллической решетки алмаза (рис. 1) без заметного уширения дифракционных линий [1]. Зависимость $\Delta V/V$ от флюенса имеет нелинейный (S-образный) характер (как и для расбухания и оптического поглощения в ионно-имплантированных алмазах [2]), что свидетельствует о накоплении дефектов и, возможно, баллистическом отжиге [3]. Различие с данными из работы [4] обусловлено меньшей величиной потока нейтронов в нашем случае и низкой $T_{\text{обл}}$, при которой еще отсутствует диффузия междоузельных атомов.

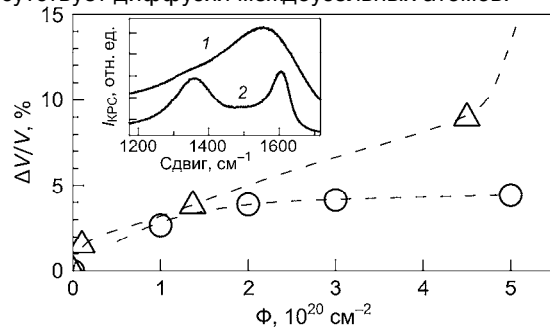


Рис. 1. Изменение объема элементарной ячейки $\Delta V/V$ как функция нейтронного флюенса Φ (круги). Треугольники — данные работы [4], в которой $T_{\text{обл}} > 100 \text{ °С}$. На вставке — спектры КРС алмазов, облученных нейтронами ($\Phi = 10^{21} \text{ см}^{-2}$) в режиме работы [4] до (1) и после (2) отжига при $T_{\text{отж}} = 1400 \text{ °С}$.

Оптические спектры

До отжига АП в спектрах КРС (диапазон от 100 до 1375 см^{-1}) наблюдается широкая структурная линия, соответствующая плотности фоновых состояний в алмазе [5], и полоса с максимумом при $\approx 1605\text{ см}^{-1}$ (длина волны $\approx 6.231\text{ мкм}$), которая при дальнейших отжигах смещается и расщепляется на полосы 1630 и 1665 см^{-1} . По расчетам [6], такая же частота колебаний характерна в алмазе для стабильного дефекта, состоящего из пары sp^2 -гибридизованных атомов углерода и дивакансии — центр $[V-C=C-V]$.

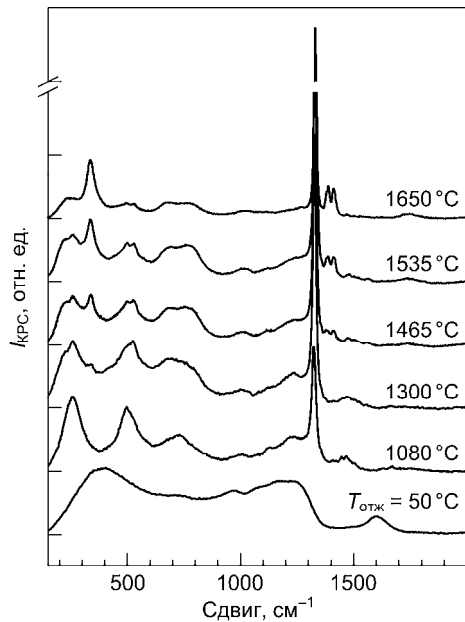


Рис. 2. Влияние отжига в вакууме на спектры КРС АП, облученной нейтронами флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$; измерения с ростовой стороны пленки. Амплитуда спектров нормирована по пику алмаза вблизи 1330 см^{-1} ; для наглядности спектры смещены вверх по оси ординат.

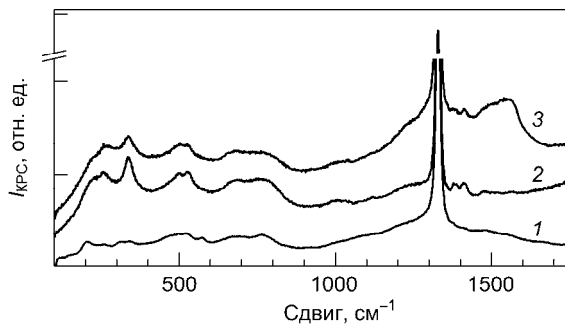


Рис. 3. Спектр КРС АП ($\Phi = 2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$, $T_{\text{отж}} = 1505\text{ °C}$). Измерения с ростовой стороны при $\lambda_{\text{возб}} = 785\text{ нм}$ (1) и 488 нм (2); измерения с нуклеативной стороны при $\lambda_{\text{возб}} = 488\text{ нм}$ (3). Спектры КРС смещены по оси ординат.

Отжиг приводил к восстановлению алмазной кристаллической решетки, вплоть до $T_{\text{отж}} = 1650\text{ °C}$ в спектрах КРС не появляются широкие полосы D и G , характерные для sp^2 -углерода. В спектрах отожженных АП доминирует несимметричная полоса с максимумом вблизи 1330 см^{-1} . Кроме того, в ходе последовательных вакуумных отжигов в спектрах КРС (рис. 2 и 3) проявляется серия полос с максимумами вблизи $225, 260, 335, 495,$

$525, 685, 770, 1010, 1120, 1245, 1360, 1415, 1450, 1470, 1505, 1570, 1630, 1665$ и 1750 см^{-1} с полуширинами от $7\text{--}20$ до $\approx 50\text{--}70\text{ см}^{-1}$, интенсивность и положение которых в целом монотонно и закономерно изменяются в зависимости от $T_{\text{отж}}$. При регистрации спектров КРС с нуклеативной стороны АП (спектр 3 на рис. 3) помимо вышеперечисленных полос также наблюдались и полосы с максимумами ≈ 1475 и $\approx 1565\text{ см}^{-1}$, обусловленные присутствием sp^2 -углерода на межкристаллитных границах в исходных АП.

О восстановлении алмазной кристаллической решетки в результате отжига также свидетельствует увеличение в десятки раз отношения амплитуд полос ФЛ, обусловленных центрами Si-вакансия (рис. 4) и N-вакансия (измерения ФЛ при возбуждении ростовой стороны АП) по отношению к основному пику $\approx 1330\text{ см}^{-1}$ в спектрах КРС. Помимо этого, на рентгенограммах наблюдается постепенное уменьшение напряжений решетки.

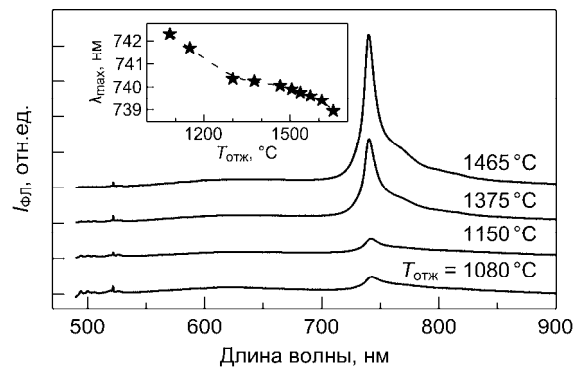


Рис. 4. Спектры ФЛ АП, измеренные с нуклеативной стороны ($\lambda_{\text{возб}} = 488\text{ нм}$). Спектры ФЛ нормированы по амплитуде спектров КРС. На вставке — изменение положения максимума пика ФЛ (при длине волны λ_{max}), обусловленного Si-V центрами, в зависимости от температуры отжига в вакууме.

Спектры ЭПР

В спектрах ЭПР наблюдается симметричная линия ($g \approx 2.0027\text{--}2.0028$) шириной $0.5\text{--}0.8\text{ мТл}$.

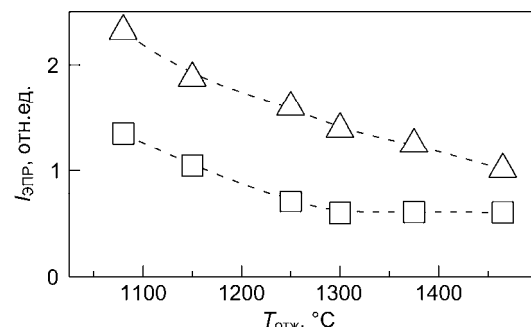


Рис. 5. Влияние температуры отжига $T_{\text{отж}}$ на амплитуду ЭПР-сигнала $I_{\text{ЭПР}}$ с g -фактором ≈ 2.0028 . Треугольники — синфазный сигнал, квадраты — квадратурный сигнал.

Обычно такой сигнал ЭПР в ионно-имплантированных алмазах при докритической концентрации радиационных повреждений [7] приписывается неспаренным электронам, локализованным на оборванных «свободных» связях между атомами углерода (центр S1). Регистрировался как син-

фазный сигнал (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР на входе синхронного детектора совпадают) так и квадратурный (фазы отличаются на 90°).

При отжиге АП амплитуда (рис. 5) и ширина синфазного сигнала ЭПР уменьшается синхронно с изменениями в спектрах КРС. Из измерений квадратурного сигнала ЭПР установлено, что при рекристаллизации АП в процессе отжига образуются парамагнитные центры с большими временами релаксации, концентрация которых и окружающее их структурное пространство не изменяются, начиная с температуры $T_{отж} = 1300^\circ\text{C}$.

О природе узких полос в спектрах КРС

В ряде работ сообщалось о наблюдении в спектрах КРС алмаза полос, индуцированных ионной имплантацией [5, 8], нейтронным излучением [9, 10], либо ударным воздействием [11, 12]. Так, узкие полосы в диапазоне от 1400 до 1650 см^{-1} приписывают различным многовакансионным и междоузельным комплексам [5–7, 13]. Отсутствие характерных D- и G-полос в спектрах КРС (рис. 1), а также ослабление интенсивности низкочастотных полос относительно пика на частоте $\approx 1330\text{ см}^{-1}$ при увеличении $\lambda_{возб}$ от 488 до 785 нм (рис. 3) свидетельствуют о низкой концентрации sp^2 -углерода в исследуемых образцах. Нет оснований полагать, что примесный азот ответственен за часть наблюдающихся полос, поскольку его содержание в АП соответствует алмазам типа IIa. Относительно широкие полосы в диапазоне $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ могут быть обусловлены особенностями плотности фононных состояний в алмазе [14].

Данные по положению, полуширине и характеру изменения при отжиге полос в спектрах КРС сопоставлены с экспериментальными и расчетными данными для полиморфных модификаций углерода, в том числе лонсдейлита [15], даймонита [16], поли-типа 8Н [17] и гранецентрированного тетрагонального С4 [18]. Наиболее близкими по спектральной форме полосы КРС регистрировались в работах [9, 12], где они приписываются так называемой фазе ICP, являющейся промежуточной между алмазом и графитом, в которой графитоподобные слои объединены в кристаллической ячейке sp^3 -связями, а рассчитанный из соображений симметрии фононный спектр содержит 24 КРС-активные моды в диапазоне от 250 до 1530 см^{-1} .

Дифрактограмма отожженного при температуре $T_{отж} = 1150^\circ\text{C}$ образца содержит, помимо алмазных, пики посторонних кристаллической и аморф-

ных фаз. При этом кристаллическая фаза отлична от обнаруженной в [9]. Таким образом, объяснение температурной эволюции спектров КРС (рис. 2) требует рассмотрения многофазной системы.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект №09-П-2-1005 УрО РАН), грантов 11-03-01247, 10-02-00825 РФФИ и гранта Ф10Д-002 БелФФИ-РФФИ и гранта ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» Республики Беларусь.

Список литературы

1. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponomov Yu.S., Ralchenko V.G., Konov V.I., Goshchitskii B.N. // Phys. Rev. B.– 2008.– V. 78, P. 033204 (4 pp.).
2. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Гиппиус А.А., Заведеев Е.В., Власов И.И. // ФТТ.– 2007.– Т. 49, № 9.– С. 1585–1589.
3. Prins J.F. // Phys. D: Appl. Phys.– 2001.– V. 34, № 20.– P. 3003–3010.
4. Карасов В.Ю., Шамин С.Н., Николаенко В.А., Курмаев Э.З., Шулепов С.В. // ФТТ.– 1984.– Т. 26, № 9.– С. 2873–2874.
5. Orwa J.O., Nugent K.W., Jamieson D.N., Prawer S. // Phys. Rev. B.– 2000.– V. 62, № 9.– P. 5461–5472.
6. Hyde-Volpe D., Slepetz B., Kertesz M. // J. Phys. Chem. C.– 2010.– V. 114, № 21.– P. 9563–9567.
7. Lai R.E., Prawer S., Noble C. // Diam. Relat. Mater.– 2002.– V. 11, № 7.– P. 1391–1396.
8. Prawer S., Rosenblum I., Orwa J.O., Adler J. // Chem. Phys. Lett.– 2004.– V. 390, № 4–6.– P. 458–461.
9. Blank V.D., Aksenonkov V.V., Popov M.Yu., Perfilov S.A., Kulnitskiy B.A., Tatyaniy Ye.V., Zhigalina O.M., Mavrin B.N., Denisov V.N., Ivlev A.N., Chernov V.M., Stepanov V.A. // Diam. Relat. Mater.– 1999.– V. 8, № 7.– P. 1285–1290.
10. Yano T., Sawabe T., Yoshida K., Yamamoto Y. // J. Nucl. Mater.– 2009.– V. 386–388.– P. 1018–1022.
11. Gogotsi Y.G., Kailer A., Nickel K.G. // J. Appl. Phys.– 1998.– V. 84, № 3.– P. 1299–1304.
12. Popov M. // High Pres. Res.– 2010.– V. 30, № 4.– P. 670–678.
13. Mainwood A. // Diam. Rel. Mater.– 1999.– V. 8, № 8–9.– P. 1560–1564.
14. Windl W., Pavone P., Karch K., Schütt O., Strauch D., Giannozzi P., Baroni S. // Phys. Rev. B.– 1993.– V. 48, № 5.– P. 3164–3170.
15. Smith D.C., Godard G. // Spectrochim. Acta A.– 2009.– V. 73, № 3.– P. 428–435.
16. Voronov O.A., Street, Jr K.W. // NASA/TM.– 2010.– P. 216346 (18 pp.).
17. Wang Z., Zhao Y., Zha C.-S., Xue Q., Downs R.T., Duan R.-G., Caracas R. // Adv. Mater.– 2008.– V. 20, № 17.– P. 3303–3307.
18. Lü Z.-L., You J.-H., Zhao Y.-Y., Wang H. // Commun. Theor. Phys.– 2011.– V. 55, № 3.– P. 513–518.

RAMAN SPECTRA FINE STRUCTURE OF FAST NEUTRON IRRADIATED DIAMONDS

A.V. Khomich¹⁾, A.E. Karkin²⁾, V.G. Ralchenko³⁾, I.I. Vlasov³⁾, A.A. Khomich^{1,3)}, N.M. Lapchuk⁴⁾, O.N. Poklonskaya⁴⁾, R.A. Khmel'nitskiy⁵⁾, A.A. Averin⁶⁾, A.A. Shiryaev⁶⁾

¹⁾V.A. Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, sq. Vvedenskogo 1, Fryazino, Russia, alex-khomich@mail.ru

²⁾Institute of Metal Physics UB RAS, S. Kovalevskoi Str. 18, Ekaterinburg 620219, Russia, karkin@uraltc.ru

³⁾A.M. Prokhorov General Physics Institute, Vavilov str. 38, Moscow 119991, Russia, vlasov@nsc.gpi.ru

⁴⁾Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, Minsk. 220030 Republic of Belarus, natali-lapchuk@rambler.ru

⁵⁾P. N. Lebedev Physical Institute, Leninsky av. 53, Moscow, 119991, Russia, roma@lebedev.ru

⁶⁾Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow 119991, Leninsky av. 31, Russia

Effects of neutron irradiation with fluence $2 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-2}$ on optical and paramagnetic properties of chemical vapor deposited diamond film were examined by Raman, photoluminescence and EPR-spectroscopy. Subsequent vacuum annealing runs at $1080\text{--}1650^\circ\text{C}$ lead to restore of crystalline lattice. The fine structure in Raman spectra was examined in connection with PL, CL, ESR and X-ray analysis. Experiments were performed at room temperature.