

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ГЛУБИНЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАМАНОВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ КСЕНОНА АЛМАЗАХ

Н.М. Казючиц¹⁾, О.В. Королик¹⁾, М.С. Русецкий¹⁾, В.Н. Казючиц¹⁾, Н.С. Кирилкин²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, kazuchits@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by,

²⁾Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри 6, 141980 Дубна, Россия, kirilkin@jinr.ru

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы накопление и распределение радиационных повреждений в алмазе, имплантированном ионами Хе с энергией 167 МэВ. Вследствие радиационного повреждения алмазной решетки доминирующая линия КРС 1332 см^{-1} уменьшилась по интенсивности, асимметрично уширилась и сместилась к меньшим частотам. С ростом флюенса облучения наблюдалось также уширение и низкочастотное смещение линий КРС от собственных дефектов в имплантированном слое. Установлена критическая концентрация вакансий, соответствующая аморфизации алмаза при облучении ионами Хе с энергией 167 МэВ. Показаны распределения напряжений за имплантированным слоем.

Ключевые слова: алмаз; ионная имплантация; радиационные дефекты; комбинационное рассеяние света.

DEPTH PRIFILES OF RAMAN SCATTERING LINES IN DIAMONDS IRRADIATED WITH XENON IONS

Nikolai Kazuchits¹⁾, Olga Korolik¹⁾, Mikhail Rusetsky¹⁾, Vasili Kazuchits¹⁾, Nikita Kirilkin²⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, kazuchits@bsu.by, korolik@bsu.by, rusetsky@bsu.by, kazuchitsvn@bsu.by,

²⁾Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Russia, skuratov@jinr.ru

Accumulation of radiation damage and their depth profiles in diamonds implanted with 167 MeV xenon ions were studied using Raman scattering. Due to the radiation damage, dominating Raman line (1332 cm^{-1}) decreased, asymmetrically broadened and shifted to lower frequencies. Raman lines associated with intrinsic defects demonstrate broadening and low-frequency shift with irradiation fluence increase. Critical vacancy concentration for diamond amorphization by 167 MeV xenon ions was determined. The stresses propagating behind the implanted layer to the sample depth were detected.

Keywords: diamond; ion implantation; radiation-induced defects; Raman scattering.

Введение

Характеристики центров комбинационного рассеяния света (КРС) очень чувствительны к структурным нарушениям в алмазе [1, 2] и могут быть использованы при исследовании облученных ионами слоев.

Цель работы – экспериментальное исследование накопления и распределения радиационных повреждений в алмазе, облученном ионами Хе с энергией 167 МэВ.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали полированные (100) пластины синтетического алмаза, выращенного методом высоких давлений и высоких температур в ООО «АдамасИнвест» [3]. Пластины облучали ионами Хе с энергией 167 МэВ в ОИЯИ (г. Дубна) на ускорителе ИЦ-100 в диапазоне флюенсов $1.0 \cdot 10^{10} - 8.15 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Спектры КРС регистрировали по схеме обратного рассеяния микрорамаановским спектрометром Nanofinder High End (LOTIS TII Japan-Belarus), совмещенным с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. КРС возбуждали в пятне диаметром около 1 мкм излучением лазеров с длинами волн 473 и 532 нм мощностью 4 и 10 мВт, соответственно. Распределения характеристик КРС вдоль траектории ионов (координата X) измеряли на полированных поперечных

сечениях алмазных пластин с заглублением области возбуждения (координата Z) на 1.5 и 5 мкм. Максимальное спектральное разрешение (0.25 см^{-1}) достигали при использовании решетки Эшелле. Измерения проводили при комнатной температуре.

Расчеты потерь энергии ионов Хе при торможении в алмазной матрице, профилей распределения вакансий углерода и внедренной примеси были выполнены с использованием программного пакета TRIM-2000. Согласно расчетам, средний пробег ионов Хе с энергией 167 МэВ в алмазе составляет 10.67 мкм, средний разброс пробега – 0.44 мкм. Рассчитанная максимальная концентрация вакансий углерода находится на глубине 10.45 мкм.

Результаты и их обсуждение

Спектры КРС структурно совершенных алмазов содержали одну узкую (FWHM около 1.6 см^{-1}) линию 1332 см^{-1} , соответствующую однофононному рассеянию в алмазе [4]. После облучения ионами Хе интенсивность основной линии уменьшилась, в спектрах появились дополнительные линии, связанные как с КРС, так и с фотолюминесценцией (ФЛ). С ростом флюенса облучения появились и росли широкие полосы КРС при 400 см^{-1} , 1220 см^{-1} , характерная серия узких линий КРС на участке $1400-1900\text{ см}^{-1}$, линия ФЛ при 3530 см^{-1} . Серию узких линий на участке $1400-1900\text{ см}^{-1}$, наблюдали в

спектрах КРС облученных ионами [1, 5] и нейтронами [6] алмазов. Наиболее интенсивные линии при 1500 и 1635 см^{-1} связали [1], соответственно, с вакансиями и собственными междоузлиями. Широкие полосы в окрестности 400 см^{-1} и 1220 см^{-1} наблюдали в спектрах КРС облученных алмазов и были отнесены к аморфным включениям [1, 5]. Линия 3530 см^{-1} (743 нм) отнесена к ФЛ центру GR1 – вакансия в нейтральном зарядовом состоянии [2].

Эволюция спектров КРС в облученном слое с глубиной показана для флюенса $8.15 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на рисунке 1. Рост радиационного повреждения алмазной решетки с глубиной вызывал падение интенсивности и уширение всех линий КРС. В окрестности максимального разупорядочения (около 9 мкм) исчезли основная линия КРС 1332 см^{-1} и линии от собственных дефектов. Спектр КРС состоял только из полос при 400, 1220 см^{-1} , связанных с аморфными включениями, и появившейся широкой полосы при 1530 см^{-1} от аморфного графита [1, 7]. На глубине более 10 мкм широкие полосы КРС исчезли, появилось рассеяние при 1332 см^{-1} от неповрежденного имплантацией алмаза. Полоса при 1530 см^{-1} от аморфного углерода была зарегистрирована на глубине 9.5 мкм также и для флюенса $3.55 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Состоянию аморфизации соответствовала концентрация накопленных вакансий более $1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

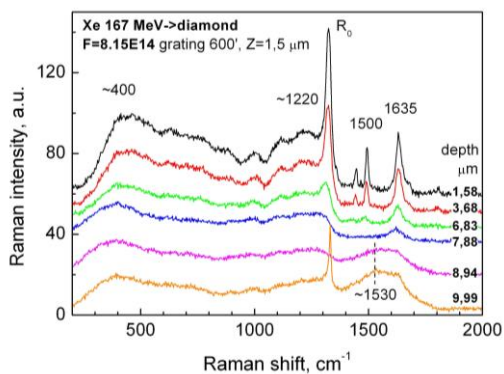


Рис. 1. Эволюция спектров КРС с глубиной в облученном ионами Хе слое

Fig. 1. Raman spectra evolution with depth in diamond irradiated with Xe ions

На рисунках 2а и 2б показаны, соответственно, изменения спектрального положения и ширины линии 1332 см^{-1} вдоль облученного слоя. Обозначенному на рисунке 2б аморфному слою соответствует область регистрации полосы 1530 см^{-1} в спектрах КРС. Распределения положения и ширины основной линии КРС коррелируют с рассчитанным профилем распределения вакансий углерода и, следовательно, отражают распределение радиационных повреждений. Из рисунков видно монотонное уширение и сдвиг спектрального положения линии 1332 см^{-1} с глубиной (с ростом радиационных повреждений). Скорость изменения ширины и спектрального положения выше в окрестности проективного пробега, чем в приповерхностном слое. Максимальное уширение основной линии КРС на границе с аморфным слоем составляет около 60 см^{-1} , а максимальный низкочастотный сдвиг –

около 20 см^{-1} . При этом значения ширины и сдвига основной линии в приповерхностном слое как бы "насыщаются" и не меняются. Максимальное уширение в приповерхностном слое составляет около 20 см^{-1} , а максимальный низкочастотный сдвиг – не более 5 см^{-1} . Отсутствие изменений в приповерхностном распределении характеристик линии 1332 см^{-1} после достижения аморфизации может быть следствием частичной релаксации напряжений в облученном слое после образования аморфной прослойки и нарушения целостности связей в кристаллической решетке.

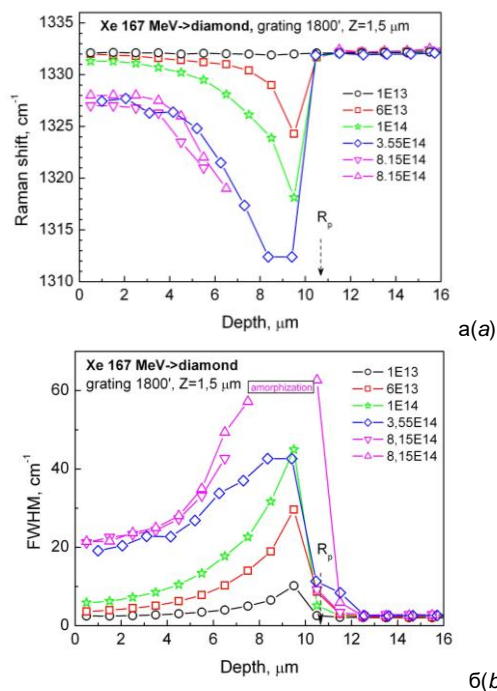


Рис. 2. Распределение характеристик линии 1332 см^{-1} в облученном ионами Хе слое: а - спектральное положение; б - ширина

Fig. 2. Distribution of the characteristics of line 1332 см^{-1} in the irradiated layer: а – Raman shift; б – FWHM

Низкочастотный сдвиг основной линии КРС соответствует расширению кристаллической решетки алмаза. Согласно [8], сдвиг линии 1332 см^{-1} линейно связан с упругими напряжениями σ , величину которых в направлении $\langle 001 \rangle$ можно оценить как $\sigma = 0.49 \cdot [\text{ГПа}/\text{см}^{-1}] \cdot \Delta \nu [\text{см}^{-1}]$, где $\Delta \nu$ – сдвиг спектрального положения линии 1332 см^{-1} относительно неповрежденного алмаза. С учетом приведенного выражения, величина упругих напряжений для флюенса $3.55 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на глубине максимального дефектообразования составляет около 10 ГПа.

На рисунке 3 показаны изменения спектрального положения и ширины линии 1332 см^{-1} за облученным слоем. Спектры КРС были измерены с заглублением области возбуждения на 5 мкм и разрешением 0.25 см^{-1} . Значения положения 1331.9 см^{-1} и ширины 1.59 см^{-1} основной линии КРС до облучения показаны пунктиром. Как видно из рисунков 2а и 3а, низкочастотное смещение линии 1332 см^{-1} за облученным слоем резко уменьшилось, приближаясь к значению до облучения. Для относительно небольших флюенсов (не более

$1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) расширенное состояние решетки постепенно уменьшается с глубиной, достигая значений до облучения на расстоянии около 60-70 мкм от облученной поверхности. Распределение напряжений за пробегом для больших флюенсов приблизительно одинаковое: расширение решетки сменяется ее сжатием на глубине около $3R_p$ с последующим ростом напряжений сжатия до глубины $6-7R_p$. Далее с глубиной напряжения сжатия монотонно релаксируют, но не достигают значения до облучения даже на необлученной стороне образцов. Вблизи необлученной поверхности пластин сжатие решетки несколько возрастает.

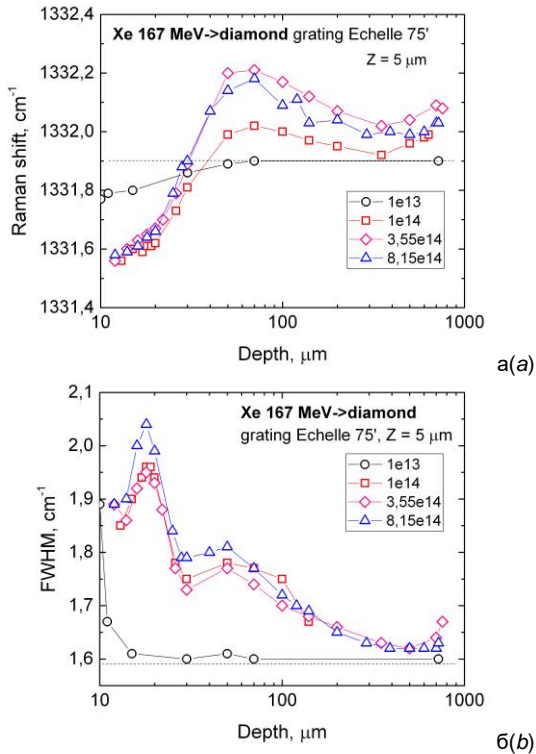


Рис. 3. Распределение характеристик линии 1332 см^{-1} за пробегом ионов Xe: а - спектральное положение; б - ширина. Область возбуждения КРС заглублена на 5 мкм под поверхность

Fig. 3. Distribution of the characteristics of the 1332 cm^{-1} line behind projective run of Xe ions: а - Raman shift; б - FWHM. The excitation is a $5 \mu\text{m}$ below the surface

Показанные на рисунке 3б изменения ширины линии 1332 см^{-1} за пробегом синхронизованы с распределением напряжений.

Заключение

Расширение кристаллической решетки алмаза в облученном ионами Xe 10 мкм слое приводит к тангенциальным напряжениям, которые вызывают деформацию (изгиб) всей алмазной пластины. В неповрежденной части пластины алмазная решетка находится под действием чередующихся растягивающих и сжимающих напряжений, «компенсирующих» в целом расширение решетки в облученном слое.

Библиографические ссылки / References

1. Kalish R., Reznik A., Praver S., Saada D., Adler J. Ion implantation induced defects in diamond and their annealing: experiment and simulation. *Physica Status Solidi (a)* 1999; 174(1): 83-99.
2. Zaitsev A.M. High energy ion implantation into diamond and cubic boron nitride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1991; 62(1): 81-98.
3. Kazyuchits N.M., Konovalova A.V., Azarko I.I., Yakotsuk F.F., Bogdanov I.N., Kabak Y.K. Effect of synthesis conditions on the impurity composition of STM Almazot diamond single crystals. *Inorganic Materials* 2014; 50(2): 130-135.
4. Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N., Malinovsky V.K., Gusev V.A., Pal'yanov Y.N. Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1999; 11(24): 4767-4774.
5. Poklonskaya O.N., Vyrko S.A., Khomich A.A., Averin A.A., Khomich A.V., Khmel'nitskiy R.A., Poklonski N.A. 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. Khomich A.V., Khmel'nitskiy 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.
7. Brunetto R., Baratta G.A., Strazzulla G. Amorphization of diamond by ion irradiation: a Raman study. *Journal of Physics: Conference Series* 2005; 6(1): 120-125.
8. Ahmed F., Durst K., Rosiwal S., Fandrey J., Schaufler J., Göken, M. In-situ tensile testing of crystalline diamond coatings using Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology* 2009; 204(6-7): 1022-1025