

ИК СПЕКТРОСКОПИЯ ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ АЛМАЗОВ

А.А. Хомич¹⁾, Р.А. Хмельницкий²⁾

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

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

В работе представлены результаты исследования влияния облучения быстрыми нейтронами и последующих отжига на спектры ИК поглощения (диапазон 400-11000 см⁻¹) осажденных из газовой фазы алмазов. Показано, что радиационное повреждение алмаза многократно усиливает поглощение в области однофоновых переходов. Изучены трансформации спектров ИК поглощения в диапазоне 3000-11000 см⁻¹, в котором проявляются электрон-колебательные переходы в радиационных дефектах в алмазе. Показано, что наиболее интенсивная полоса поглощения в ИК спектрах алмазов, облученных нейтронами с флюенсами (1-3)·10¹⁸ см⁻², с максимумом вблизи 9300 см⁻¹ представляет собой суперпозицию двух полос 9280 и 9320 см⁻¹. Исследованы процессы формирования и отжига характерных для природных и синтетических алмазов коричневого окраски многовакансионных безазотных центров с бесфононными линиями на 4065 и 4112 см⁻¹.

Ключевые слова: алмаз; облучение нейтронами; ИК спектроскопия; многовакансионные центры.

IR SPECTROSCOPY OF FAST NEUTRON IRRADIATED DIAMONDS

A.A. Khomich¹⁾, R.A. Khmelnitsky²⁾

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

²⁾Lebedev Physical Institute RAS,
53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia, khmelnitskra@lebedev.ru

The paper presents the results of a study of the effect of irradiation with fast neutrons and subsequent annealing on the IR absorption spectra (range 400-11000 cm⁻¹) of diamonds deposited from the gas phase. It is shown that radiation damage to diamond greatly enhances absorption in the region of one-phonon transitions. The transformations of the IR absorption spectra in the range 3000-11000 cm⁻¹, in which electron-vibrational transitions in radiation defects in diamond are manifested, have been studied in detail. It is shown that the most intense absorption band in the IR spectra of diamonds irradiated with neutrons with fluences of (1-3)·10¹⁸ cm⁻² with a maximum near 9300 cm⁻¹ is a superposition of two bands at 9280 and 9320 cm⁻¹. The processes of formation and annealing of multi-vacancy nitrogen-free centers with zero-phonon lines at 4065 and 4112 cm⁻¹, characteristic of natural and synthetic diamonds of brown color, have been investigated.

Keywords: diamond; neutron irradiation; IR spectroscopy; multi-vacancy centers.

Введение

Неослабевающий интерес к изучению алмаза объясняется как уникальной комбинацией его свойств, так и его способностью перестраивать структуру под внешним воздействием, что позволяет конструировать структуру материала на наноуровне с заданными свойствами. Одним из обширных направлений исследований и применений алмаза является радиационная физика, позволяющая создавать различные материалы с уникальными

свойствами. В частности, ионная имплантация широко используется [1] для создания центров окраски и одиночных фотонных эмиттеров для задач квантовой электроники, фотоники, криптографии и биосенсорики. Инженерия дефектов в алмазе с использованием ионной имплантации не является рутинной процедурой, поскольку в результате взаимодействия иона с кристаллической решеткой возникает набор различных дефектов, влияющих на те же центры окраски. Изучение радиационных

дефектов в ионно-имплантированных алмазах представляет собой сложную задачу, поскольку объем поврежденного образца очень мал, а само повреждение неоднородно по глубине имплантации. Одним из решений является моделирование повреждения алмазов при ионной имплантации с помощью облучения быстрыми нейтронами. ИК спектроскопия наряду со спектроскопией комбинационного рассеяния (КР) – эффективная методика изучения дефектов в алмазах.

Материалы и методы исследования

Измерения спектров ИК поглощения проводились в спектральном диапазоне 370-25000 см^{-1} на механически полированных образцах поликристаллических алмазных пленок толщиной > 500 мкм синтезированных в СВЧ плазме из газовой фазы (CVD - chemical vapor deposited) из смесей CH_4/H_2 на кремниевой подложке и облученных в ядерном реакторе ИВВ-2М [2] в потоке быстрых нейтронов интенсивностью $\sim 10^{14}$ $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ флюенсами $\Phi = 1\cdot 10^{18}$ и $3\cdot 10^{18}$ см^{-2} . Концентрация азота в позиции замещения в исследованных образцах составляла $\sim 10^{18}$ см^{-3} , а связанного водорода $\sim 2\cdot 10^{19}$ см^{-3} . Облученные нейтронами образцы подвергались изохронному (60 мин при фиксированной температуре) отжигу в печи с графитовыми стенками в вакууме 10^{-5} Торр при температурах от 200 до 1500 $^{\circ}\text{C}$. Для удаления графита, который мог образоваться на внешних поверхностях после термообработки, образцы травились в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при ≈ 180 $^{\circ}\text{C}$. После каждого отжига ИК спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометрах PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR и Bruker 70v FT-IR.

Результаты и их обсуждение

В спектрах ИК пропускания необлученных CVD алмазов (рис. 1, спектр 1) доминирует полосы двух- и трехфононного поглощения ($1500\text{-}3900$ см^{-1}). После нейтронного облучения образцы станови-

лись полностью непрозрачными на про-свет и оставались относительно прозрачными только в дальней инфракрасной области (рис. 1). Такое поглощение характерно для радиационно-поврежденных алмазов и вызвано частичной аморфизацией алмаза в области радиационных каскадов и появлением углерода с sp^2 -гибридизацией связей. В спектрах КР алмаза аморфизация сопровождается появлением бозонного пика с максимумом вблизи 400 см^{-1} вследствие уменьшения длины когерентности фононов до ~ 1 нм и менее [3]. На всех стадиях отжига мы не наблюдали в спектрах достаточно интенсивные полосы поглощения, характерные для центров с атомами азота в их структуре, которые обычно наблюдаются в ИК-спектрах нейтронно-облученных природных алмазов I типа [4]. Это позволяет утверждать, что спектральные особенности в спектрах на рис. 1-3 имеют собственную, а не примесную природу.

В длинноволновой части спектра (ниже 1350 см^{-1}) регистрируется полоса однофононного поглощения. Однофононное поглощение запрещено в собственном алмазе из-за симметрии кристаллической решетки. Повреждение нейтронным облучением приводит к появлению дефектов, которые нарушают локальную симметрию и создают характерный однофононный спектр с основными максимумами при 1005 , 1115 и 1195 см^{-1} (рис. 1). Частоты максимумов полос в области однофононного поглощения, как правило, совпадают с частотами особенностей в спектрах фонной плотности алмаза [4]. По мере повышения температуры отжига интенсивность однофононной полосы снижается.

На длинноволновом крыле полосы однофононного поглощения после облучения разрешается полоса с максимумом вблизи 450 см^{-1} , сохраняющаяся в спектре вплоть до температуры отжига 350 $^{\circ}\text{C}$. Согласно расчетам [5], данная полоса обусловлена коллективными колебаниями междоузлий в алмазе, что согласуется с поведением этой полосы при отжигах (рис. 1).

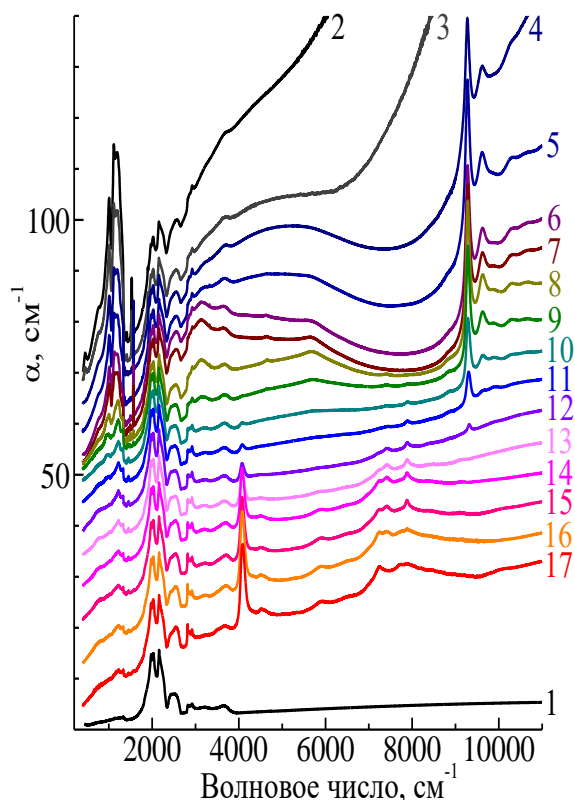


Рис. 1. Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ до облучения (1) и отожженной в течение 1 часа при температурах: (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400, (5) - 550, (6) - 630, (7) - 700, (8) - 850, (9) - 940, (10) - 1000, (11) - 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 $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ 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

Облучение алмаза нейтронами с $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ не вызывает существенных изменений в спектрах двух- и трехфононного поглощения. Влияние облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига CVD алмазов на ИК-спектры CH_x -групп подробно описаны в [6].

Менее изучены в радиационномодифицированных алмазах полосы электрон-колебательных переходов в спектральном диапазоне 2000-11000 см^{-1} , в ко-

тором в спектрах облученных быстрыми нейтронами CVD-алмазов регистрируется более десяти интенсивных бесфононных линий (БФЛ) (рис. 1).

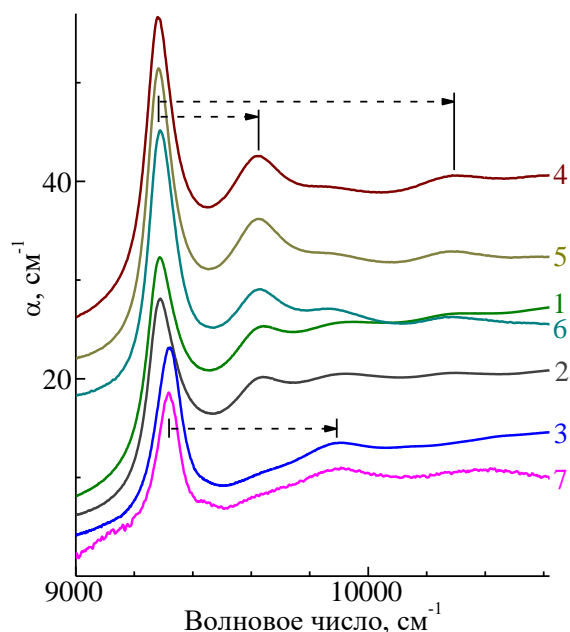


Рис. 2. Бесфононные линии 9280 см^{-1} (1,150 эВ) и 9320 см^{-1} (1,155 эВ) в спектрах ИК поглощения алмазных CVD пленок, облученных быстрыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (1-3) и $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (4-7) и отожженных в течение 1 часа при температурах: (1) - 800, (2) - 880, (3) - 1100, (4) - 700, (5) - 850, (6) - 1000 и (7) - 1175 °С, соответственно. Спектры (1), (2) и (6) умножены в два раза, (3) - в пять раз и (7) - в десять раз. Стрелки указывают на фоновые спутники полос 9280 и 9320 см^{-1} . Для наглядности все спектры сдвинуты относительно друг друга по вертикали

Fig. 2. Superposition of 9280 см^{-1} (1,150 eV) and 9320 см^{-1} (1,155 eV) zero-phonon lines (ZPLs) in IR spectra of CVD diamonds irradiated with fast neutrons with fluence $F = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ - annealing at 800 °C (1), 880 °C (2), 1100 °C (3) and with fluence $F = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ - annealing at 700 (4), 850 (5), 1000 (6) and 1175 °C (7). Spectra (1), (2) and (6) multiplied by a factor of two, (3) - by a factor of five and (7) - by a factor of ten. The arrows point to the features on the phonon sidebands of 9280 and 9320 см^{-1} ZPLs. For clarity, all spectra are shifted relative to each other vertically

Широкая полоса в диапазоне 2000-8500 см^{-1} с локальными максимумами на 3110, 4640 и 5665 см^{-1} проявляется в ИК спектрах, начиная с отжига при 300 °С, достигает максимума при 800-900 °С, и отжигается при температурах от 1100 °С до 1200 °С. В литературе отсутствуют сведения о

наблюдении этих полос в спектрах поглощения алмазов и об их природе.

Полоса с максимумом вблизи 9300 см^{-1} имеет близкую зависимость интенсивности от температуры отжига (рис. 1, 2). При отжиге наблюдалось смещение максимума полосы около 9300 см^{-1} в сторону более высоких частот, что не может быть объяснено наличием механических напряжений в образце, поскольку в этом же температурном диапазоне отжигов (около 1000 °C) положение других полос в спектрах ИК поглощения, ФЛ и КР не изменяется и соответствует положению этих полос в необлученном и напряженном алмазе. Анализ формы полосы вблизи 9300 см^{-1} показал, что она является суперпозицией двух БФЛ: 9280 см^{-1} (1.150 эВ), которая доминирует при низких температурах отжига, и менее интенсивной и более термически стабильной БФЛ при 9320 см^{-1} (1.155 эВ) (рис. 2). Ранее БФЛ на 9280 см^{-1} (1.150 эВ) наблюдалась [4] в спектрах катодоллюминесценции природных алмазов типа Па и Ib после ионной имплантации, где было замечено, что интенсивность центра уменьшается с увеличением содержания азота, однако центр с БФЛ 9280 см^{-1} не относится к азоту и отжигается при температурах выше 1000 °C . Такая же зависимость от температуры отжига имеет БФЛ 9280 см^{-1} в ИК-спектрах поглощения (рис. 1). Считается [4], что центр с БФЛ 9280 см^{-1} обусловлен многовакансионными комплексами в алмазе.

В электрон-фононном взаимодействии центра с БФЛ 9320 см^{-1} преобладает взаимодействие с колебаниями 575 см^{-1} (71 мэВ), что совпадает с частотой ТА (L) фонона в алмазе. Центр с БФЛ 9280 см^{-1} взаимодействует преимущественно с колебаниями с энергией 41 и 125 мэВ (340 и 1005 см^{-1}). Локальная мода при 37 - 41 мэВ характерна для алмазных центров с вакансией в своей структуре, а особенность при 1005 см^{-1} связана с LA (L) и/или TO (W) фононами в алмазе.

После отжигов при 1000 °C в спектрах поглощения облученных быстрыми ней-

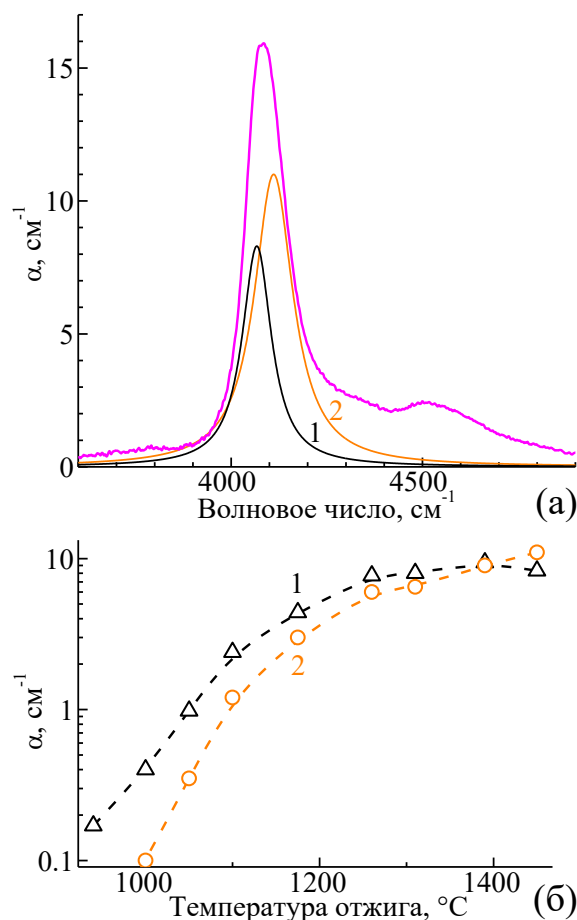


Рис. 3. (а) Спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки, облученной быстрыми нейтронами с флюенсом $\Phi = 3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ и отожженной в течение 1 часа при температуре 1390 °C . Фиолетовым цветом показан спектр ИК поглощения вблизи БФЛ, черным и оранжевым – лоренцевы компоненты БФЛ 4065 см^{-1} ($0,504\text{ эВ}$) - (1) и 4112 см^{-1} ($0,510\text{ эВ}$) - (2)

(б) Зависимости от температуры отжига интенсивностей полос 4065 см^{-1} (1) и 4112 см^{-1} (2).
Fig. 3. (a) IR absorption spectra of a CVD diamond film irradiated with fast neutrons with a fluence of $\Phi = 3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ and annealed for 1 hour at a temperature of 1390 °C . Purple color - IR absorption spectrum near ZPL, black and orange - Lorentzian components of ZPL 4065 см^{-1} ($0,504\text{ eV}$) - (1) and 4112 см^{-1} ($0,510\text{ eV}$) - (2).

(b) Dependences of the intensities of the bands at 4065 см^{-1} (1) and 4112 см^{-1} (2) on the annealing temperature

тронами алмазов проявляется полоса с максимумом вблизи 4100 см^{-1} (рис. 1 и 3). Близкая по форме и спектральному положению полоса характерна для пластически деформированных природных и синтетических алмазов, имеющих коричневатую окраску [7-8] за счет поглощения так

называемых “amber” центров, в которых ее объясняют многовакансионными комплексами. В ИК спектрах облученных быстрыми нейтронами CVD алмазов интенсивность полосы с ассиметричной формой и максимумом на 4100 см^{-1} возрастала с повышением температуры отжига вплоть до 1450 °C (рис. 3б), при этом ее максимум смещался с ~ 4075 на $\sim 4110\text{ см}^{-1}$.

В [8] на основании анализа оптических спектров коллекции из 30 тысяч бриллиантов были установлены характерные полосы БФЛ для различных “amber” центров и исследовано их поведение при высокотемпературных отжигах, при этом большинство БФЛ (за исключением 4065 , 4112 и 4136 см^{-1}) относилось к “amber” центрам, имеющим в своей структуре азот. Разложение полосы вблизи 4100 см^{-1} на две компоненты лоренцевой формы с максимумами на 4065 и 4112 см^{-1} и ширинами на полувысоте 93 и 110 см^{-1} , соответственно (рис. 3, а) показало, что при отжиге полоса на 4065 см^{-1} возрастает с меньшим темпом по сравнению с полосой на 4112 см^{-1} (рис. 3б). Это соответствует предположению [8], что центры, ответственные за полосу 4065 см^{-1} , являются прекурсорами “amber” центров, ответственных за полосу 4112 см^{-1} . Как и в [8], отжиг при температурах $1400\text{-}1450\text{ °C}$ приводит к уменьшению поглощения в полосе 4065 см^{-1} , тогда как полоса 4112 см^{-1} отжигается при температурах около

1850 °C [8]. Таким образом, показано, что “amber” центры могут формироваться при нейтронном облучении в CVD алмазах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект $20\text{-}72\text{-}00122$.

Библиографические ссылки/ References

1. Aharonovich I., Neu E. Diamond Nanophotonics. *Adv. Opt. Mater.* 2014; 2(10): 911-928.
2. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G., et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Phys. Rev. B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
3. Khomich A.A., Khmelnsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166(17 pp.)
4. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer; 2001. 502 p.
5. Salustro S, Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Noël Y., Maschio L., Dovesi R. Infrared and Raman spectroscopic features of the self-interstitial defect in diamond from exact-exchange hybrid DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016; 18(31): 21288-21295.
6. Khomich A.A., Dzeraviah A.N., Poklonskaya O.N., Khomich A.V., Khmelnsky R.A., Poklonski N.A., et al. Effect of neutron irradiation on the hydrogen state in CVD diamond films. *J. of Phys.: Conf. Ser.* 2018; 1135: 012019(6 pp.)
7. Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F. The “amber centers” and their relation to the brown color in diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2005; 14(10): 1623-1629.
8. Hainschwang T., Notari F., Pamies G.A. Defect study and classification of brown diamonds with non-deformation-related color. *Minerals* 2020; 10(10): 914(35 pp.)