

УДК 538.9:546.26-162:535.361:548.75

## ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ CVD АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

А. А. Хомич<sup>1,2</sup>, А. Ф. Попович<sup>1,2</sup>, к. ф.-м. н. А. Е. Карькин<sup>4</sup>, к. ф.-м. н. А. В. Хомич<sup>1</sup>,  
к. ф.-м. н. В. Г. Ральченко<sup>2</sup>, к. ф.-м. н. И. И. Власов<sup>2</sup>, к. ф.-м. н. Р. А. Хмельницкий<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН,

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, г. Москва

<sup>4</sup>Институт физики металлов Уральского отделения РАН, Россия, г. Екатеринбург  
antares-610@yandex.ru

*Методами комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции, теплопроводности и инфракрасной спектроскопии исследовано влияние изохронного вакуумного отжига на процессы трансформации дефектов в облученных быстрыми нейтронами алмазах, осажденных в микроволновой плазме из газовой фазы.*

*Ключевые слова: алмаз, нейтрон, спектроскопия, дефекты, теплопроводность.*

Алмаз занимает исключительное положение в современной цивилизации, являясь и драгоценным камнем, и сверхтвердым кристаллом, и эталонным полупроводником для электроники, прежде всего – высокотемпературной, мощной и радиационно стойкой. В настоящее время стало возможным получение поликристаллического CVD (chemical vapor deposited) алмаза в виде пластин площадью десятки см<sup>2</sup> и толщиной от долей микрометра до нескольких миллиметров на кремниевых подложках и гомоэпитаксиальное получение крупных монокристаллических CVD-алмазов [1], которые по примесному составу и структурному совершенству превосходят самые лучшие природные кристаллы. CVD-алмаз представляет фундаментальный и практический интерес как материал для использования в оптоэлектронике, СВЧ-электронике, в полевых электронных эмиттерах, а также для изготовления сенсоров, работающих в агрессивных средах, при повышенных рабочих температурах и уровнях радиации [2]. Хотя радиационная стойкость алмаза на порядок выше, чем у кремния, имеющего такую же кристаллическую структуру, но и у нее есть предел, и радиационное разупорядочение приводит к окраске и потемнению алмаза, снижению теплопроводности и появлению проводимости. Высокотемпературные отжиги широко используются для устранения радиационных дефектов. Исследования влияния электронного и нейтронного [3] излучения и последующего отжига показало, что теплопроводность алмаза способна восстанавливаться до уровня, близкого к необлученному материалу. Цель работы — исследование влияния термического отжига на микроструктуру и свойства CVD-алмаза, поврежденного высокодозовым облучением быстрыми нейтронами.

Измерения проводились на образцах поликристаллического алмаза, синтезированных в СВЧ-плазме из газовой фазы и облученных в мокром канале ядерного реактора ИВВ-2М в потоке быстрых нейтронов величиной около  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> (с энергией больше 0,1 МэВ) флюенсами  $\Phi=(0,1; 0,3; 2 \cdot 20) \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> [4]. Уровень радиационного повреждения существенно выше, чем полученный в [3] и [5], оставаясь при этом ниже критического, когда происходит графитизация алмаза.

Спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались спектрометрами Perkin Elmer Spectrum 100 и Horiba Jobin Yvon LabRAM HR (Ar<sup>+</sup>-лазер,  $\lambda=0,488$  мкм). Теплопроводность измерялась флэш-методом, основанном на измерении времени распространения тепловой волны, созданной импульсом ИАГ:Nd лазера ( $\lambda=1,06$  мкм,  $\tau=8$  нс), от одной стороны алмазной пластины до противоположной. Образцы отжигались в вакууме (давление  $10^{-3}$  Па) в графитовой печи при температуре до 1680°C.

В спектрах КРС CVD алмазных пленок (АП) после их облучения быстрыми нейтронами флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  вместо узкой полосы с максимумом на  $1332 \text{ см}^{-1}$  регистрируется широкая структурная полоса в диапазоне от 100 до  $1375 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1), характерная для материала, в котором отсутствует трансляционная симметрия и дальний порядок, а также интенсивная полоса с максимумом примерно на  $1605 \text{ см}^{-1}$ , которая при дальнейших отжигах смещается и расщепляется на полосы 1630 и  $1665 \text{ см}^{-1}$ . Согласно имеющимся в [6] расчетным данным, близкие частоты в спектрах КРС алмаза характерны для дефектов, состоящих из пары  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода и дивакансии — центр [V-C=C-V]. Как термический, так и лазерный [7] отжиг облученных нейтронами CVD-алмазов пучком  $\text{Ar}^+$  лазера приводит к появлению в спектрах (рис. 1) узкой полосы вблизи  $1330 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной восстановлением алмазной решетки, к сужению, сдвигу и изменению интенсивности полос в спектрах КРС. Узкие полосы в диапазоне  $1400\text{—}1600 \text{ см}^{-1}$  обусловлены точечными (а не протяженными) дефектами решетки. После отжигов при температурах от  $550$  до  $800^\circ\text{C}$  помимо алмазной серии проявляется серия полос с максимумами вблизи  $505, 650, 745, 870, 1000, 1125, 1250, 1430, 1470, 1525, 1630, 1665$  и  $1800 \text{ см}^{-1}$  и полушириной от примерно  $7\text{—}20$  до  $50\text{—}70 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность и положение которых монотонно изменяются в зависимости от температуры отжига (рис.1). Дальнейший отжиг привел к появлению дополнительных полос в диапазоне  $200\text{—}500 \text{ см}^{-1}$ , обусловленных неалмазными фазами  $sp^3$ -углерода.

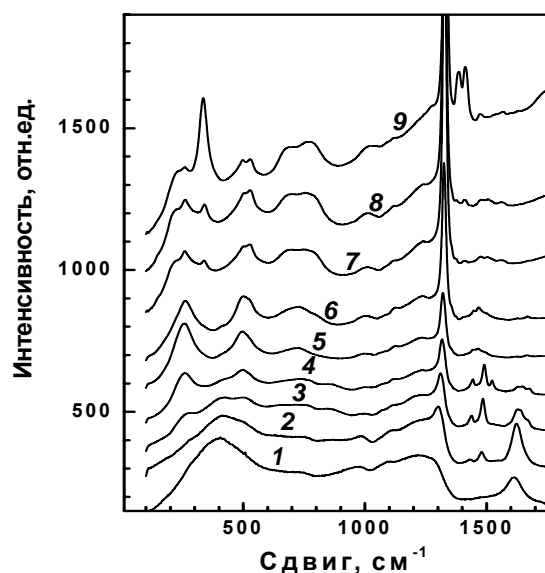


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния CVD АП, облученной быстрыми нейтронами, до отжига (1) и отожженной в вакууме при разной температуре (в  $^\circ\text{C}$ ): 2 — 400; 3 — 550; 4 — 700; 5 — 800; 6 — 900; 7 — 1005; 8 — 1150; 9 — 1285 (Все спектры последовательно смещены по вертикальной оси)

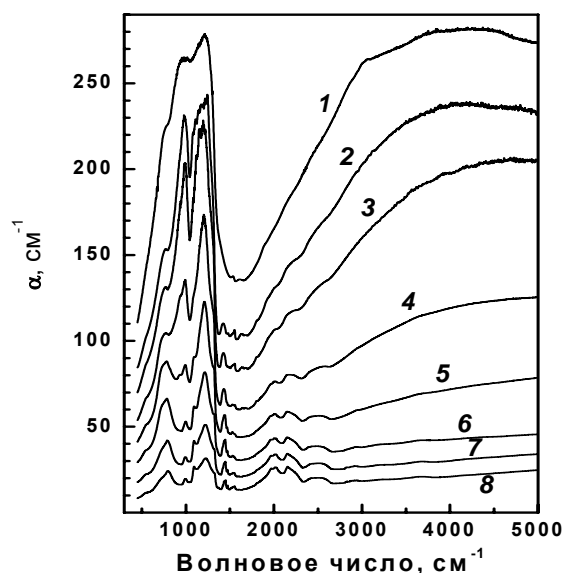


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения CVD АП, облученной быстрыми нейтронами флюенсом, после отжига в течение 1 ч при разной температуре (в  $^\circ\text{C}$ ): 1 — 260; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900; 5 — 1005; 6 — 1150; 7 — 1375; 8 — 1555 (Все спектры, начиная с 7 и далее по убывающей, последовательно смещены на  $10 \text{ см}^{-1}$  по вертикальной оси)

Установлено, что основные закономерности в восстановлении амплитуды, положения и полуширины алмазной линии, а также трансформации структурной низкочастотной полосы в спектрах КРС несущественно зависят от способа и степени первичного радиационного повреждения. Показано, что модель пространственного ограничения фононов только качественно объясняет данные КРС в радиационно-поврежденных алмазах, что обусловлено как наличием локальных напряжений из-за сильной деформации кристаллической решетки, так и высокой концентрацией дефектов, снижающих длину когерентности  $L$  в материале. Обнаружено, что трансформации спектров КРС с отжигом двух разных АП, облученных флюенсами  $2 \cdot 10^{19}$  и  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , совпадают как по форме спектра, так и по температуре отжига, что свидетельствует о собственной природе тонкой структуры спектров КРС в радиационно-поврежденных алмазах.

В ИК-спектрах поглощения (рис. 2) CVD АП (толщиной 480 мкм) после ее облучения нейтронами флюенсом  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  видно, что пленка относительно прозрачна только в интервале от 1400 до

2000  $\text{см}^{-1}$ . В длинноволновой части ИК-спектров CVD АП доминирует запрещенная правилами отбора в бездефектных алмазах полоса однофононного поглощения с максимумами вблизи 770, 960 и 1200  $\text{см}^{-1}$ . При отжиге амплитуда этой полосы уменьшается, при этом разрешаются максимумы и перегибы при 540, 715, 785, 995, 1090, 1205 и 1320  $\text{см}^{-1}$ . Положение части из них совпадает с особенностями в спектрах плотности фононных состояний в алмазе (например, 540 — ТА (L), 995 — ТО (W), 1205 — ТО (L)), но при этом спектральная форма индуцированной нейтронами однофононной полосы заметно отличается от таковой для алмазов, облученных нейтронами с меньшими дозами. Обнаружено, что увеличение флюенса нейтронов вызвало качественные и количественные различия в спектрах КРС и в диапазоне 1350—1900  $\text{см}^{-1}$ . Если при малых уровнях повреждения нейтронным излучением алмаза в этом диапазоне доминируют полосы с максимумами на 1450, 1472, 1531 и 1571  $\text{см}^{-1}$ , то в спектрах исследованных пленок разрешается более десяти полос (рис. 2), многие из которых в спектрах алмазов ранее не наблюдались [8].

В спектрах облученной нейтронами (флюенс  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) АП двухфононное поглощение регистрируется на фоне широкой полосы, возрастающей примерно с 1700  $\text{см}^{-1}$  с насыщением поглощения и его спадом в ближнюю ИК-область (рис. 3). По мере повышения температуры отжига интенсивность этой широкой полосы уменьшается, и ее максимум смещается в коротковолновую область. Такой же спектральный вид характерен для переходов «примесь — зона» в полупроводниках, например, для донорного (энергия активации 0,6 эВ) уровня фосфора в гетероэпитаксиальных АП и монокристаллах алмаза. Согласно [9], энергия активации центров, ответственных за эту широкую полосу поглощения в нейтронно-облученных алмазах (рис. 2), составляет  $0,25 \pm 0,1$  эВ.

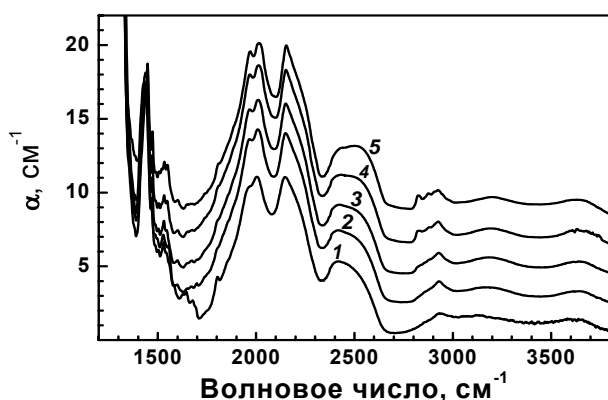


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения CVD АП, облученной быстрыми нейтронами в двух- и трехфононной области после отжига в вакууме при разной температуре (в  $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 900; 2 — 1080; 3 — 1150; 4 — 1285; 5 — 1465 (Поглощение в диапазоне 2800—3000  $\text{см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями  $\text{CH}_x$ -групп. Все спектры, начиная с 2 последовательно смещены по вертикали на 2  $\text{см}^{-1}$ )

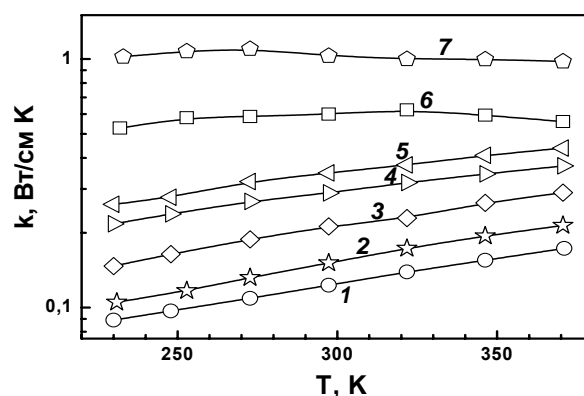


Рис. 4. Влияние отжига на теплопроводность CVD АП, облученной быстрыми нейтронами, до (1) и после отжига при разной температуре (в  $^{\circ}\text{C}$ ): 2 — 550; 3 — 800; 4 — 940; 5 — 1005; 6 — 1375; 7 — 1555

В настоящей работе впервые исследовано влияние радиационного повреждения на полосы собственного двух- и трехфононного поглощения в алмазе (рис. 2, 3). Ослабление и уширение полосы собственного двухфононного поглощения в диапазоне от 1660 до 2670  $\text{см}^{-1}$  может быть обусловлено как высокой концентрацией дефектов, так и упругими напряжениями в радиационно-поврежденной алмазной решетке. По мере повышения температуры отжига амплитуда и форма полосы восстанавливаются. На рис. 3 хорошо видно, что форма и интенсивность полосы валентных колебаний  $\text{CH}_x$ -групп (2800—3100  $\text{см}^{-1}$ ) изменяются в результате облучения и последующего отжига, что свидетельствует не только об изменениях кристаллической структуры алмазных зерен, но и о влиянии радиационного повреждения на структуру межкристаллитных границ. Модификация межкристаллитных границ нейтронным излучением проявилась и в существенном повышении стойкости облученных CVD АП к высокотемпературным отжигам (рис. 2).

Флэш-методом измерена температуропроводность  $D_{\perp}$  образцов в диапазоне температур 220—370 К в направлении по нормали к поверхности. Теплопроводность АП находили из соотношения

$k=D_1 \cdot \rho \cdot C$ , где  $\rho$  и  $C$  — плотность и удельная теплоемкость облученного алмаза. Данные по температурной зависимости удельной теплоемкости облученных нейтронами алмазов были взяты из работы [4]. После облучения нейтронами (флюенс  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) теплопроводность АП снизилась более чем в 100 раз (рис. 4) по сравнению с исходным образцом, для которого  $k=14,5 \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$  при 300 К. Теплопроводность монотонно возрастает с ростом температуры отжига вплоть до  $1285^\circ\text{C}$  (рис. 4). Положительный наклон температурой зависимости теплопроводности в диапазоне 230—400 К свидетельствует о высокой концентрации в облученных алмазах точечных дефектов и их комплексов, которые, в свою очередь, могут проявляться в оптических спектрах (рис. 1—3). В алмазах, облученных нейтронами с меньшими дозами, в которых основными радиационными дефектами являются вакансии, в широком диапазоне флюенсов и при термических отжигах наблюдалась линейная зависимость между коэффициентом поглощения на  $1200 \text{ см}^{-1}$  и тепловым сопротивлением (величиной обратно пропорциональной теплопроводности) при комнатной температуре. Как отмечалось выше, спектральная форма полосы однофоновнного поглощения в алмазах при высокодозовом облучении нейтронами существенно отличается от наблюдающейся при меньших флюенсах, что свидетельствует об иной структуре дефектов, определяющих процессы теплопереноса. В исследуемых в настоящей работе образцах при отжигах вплоть до  $1465^\circ\text{C}$  величина теплового сопротивления отчетливо коррелирует с коэффициентом поглощения полос на  $715$  и  $785 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах (рис. 2).

*Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-02-91191), Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы (грант 14.132.21.1692) и Гранта Президента РФ 3076.2012.2.*

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Большаков А. П., Ральченко В. Г., Польский А. В. и др. Синтез монокристаллов алмаза в СВЧ-плазме // Прикладная физика — 2011. — № 6. — С. 104—110.
2. Sussmann R. S. CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors. — New York: Wiley, 2009.
3. Morelli D. T., Uher C. Correlating optical absorption and thermal conductivity in diamond // Appl. Phys. Lett. — 1993. — Vol. 63. — N 2. — P. 165—167.
4. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I. F. et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond // Phys. Rev. B — 2008. — Vol. 78. — N 4. — P. 033204.
5. Orwa J.O., Nugent K.W., Jamieson D.N., Prawer S. Raman investigation of damage caused by deep ion implantation in diamond // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — N 12. — P. 5461—5472.
6. Hyde-Volpe D., Slepetz B., Kertesz M. The [V-C=C-V] Divacancy and the Interstitial Defect in Diamond: Vibrational Properties // J. Phys. Chem. C — 2010. — Vol. 114. — N 21. — P. 9563—9567.
7. Хомич А.А. Формирование нанокристаллов в аморфных кремнии и алмазе при лазерном отжиге // Не-линейный мир — 2011. — Т. 9. — № 1. — С 9—10.
8. Dischler D. Handbook of spectral lines in diamond. Vol. 1. — Berlin: Springer-Verlag, 2012.
9. Inkson. J. C. Deep impurities in semiconductors. II. The optical cross section // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1981. — Vol. 14. — N 7. — P. 1093—1101.

A. A. Khomich, A. F. Popovich, A. E. Karkin, A. V. Khomich, V. G. Ralchenko, I. I. Vlasov, R. A. Khmel'nitskii  
**Fast-neutron radiation effect on optical properties and thermal conductivity of CVD diamond films**

The methods of Raman, photoluminescence, thermal conductivity and infra-red spectroscopy have been used to study the effect of isochronal vacuum annealing on the processes of defects transformation in diamonds deposited in a microwave plasma from the gas phase and irradiated with fast neutrons.

Keywords: *diamond, neutron irradiation, spectroscopy, defects, thermal conductivity.*