

# Usporedba dviju komplementarnih metoda grafitizacije HPHT monokristalnog dijamanta ionskim snopom

Ivana Retkovic Šešelja

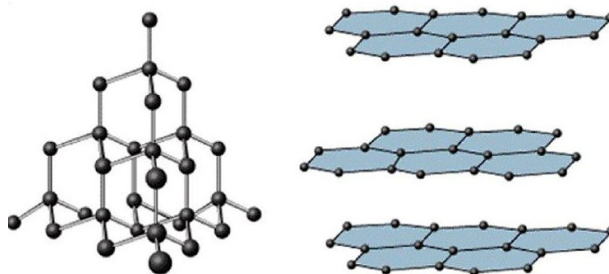
20.1.2017.

## 1 Sažetak

Korištenjem fokusiranog snopa iona niske energije i defokusiranog snopa iona visoke energije korištenjem maske stvorena su grafitizirana područja u dijamantu. Snop od 4 MeV ugljika korišten je u mikroprobi za stvaranje kanala dok je 15 MeV ugljik korišten kroz masku za stvaranje grafitiziranih površina. Grafitizacija dijamanta je zapravo precizno stvaranje površina ili kanala vodljivog materijala u izolatoru koji je izrazito otporan na zračenje i oštećenja što osigurava vodljive nanokonstrukcije unutar svog volumena. Upotrebom dviju metoda stvorili smo vodljive mikrokvadrata te mikrokanale. Nije posvećena pažnja dobivanju što manjih struktura već istraživanju performansi dva načina ostvarivanja grafitizacije. Uočene su zanimljive pojave na kvadratnim strukturama za koje objašnjenje nije potpuno jasno.

## 2 Uvod

Dijamant je metastabilno stanje ugljika u kojem je svaki ugljikov atom tetraedalom  $sp^3$  vezom vezan za svoja četiri najbliža susjeda. Ovakvo snažno vezanje je odgovorno za specifična svojstva dijamanta. Stabilno stanje ugljika je grafit; slojevit materijal u kojem su atomi vezani  $sp^2$  vezom u heksagonalne listove s ostavljenim  $\pi$  elektronom za vezanje. Rezultat toga je da je grafit vodljiv materijal a dijamant je izolator.



Slika 1: Struktura dijamanta (lijevo) i grafita (desno)

Implantacija iona je proces depozicije energije usporavanjem implantiranog iona u iradiacijski volumen što se može povećavati povećavanjem doze iona. Uobičajena visoka doza ozračavanja uzrokuje amorfizaciju materijala; kod dijamanta imamo specifičnu situaciju jer veze slomljene sudarom s ionom se rekombiniraju u  $sp^2$  strukturu. Znano je da visoka doza impantiranih iona u dijamantu vodi ka grafitizaciji iradiacijskog volumena.

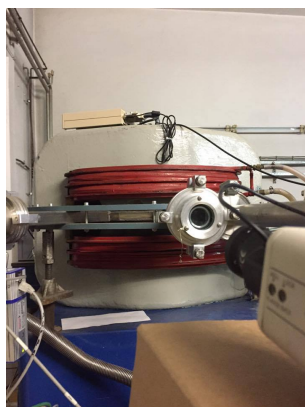
U ovom radu smo proučavali kako različite metode ograničavanja iradiacijskog volumena stvaraju grafitizirane strukture. Naglasak je dan na visokim dozama iradiacije koje su iznad praga nepovratne grafitizacije što je  $10^{22}$  vakancija po  $cm^3$ . Glavna karakteristika oštećenja uzrokovanih iradiacijom dijamanta proučavana je mnogim metodama a sve pokazuju da ako je doza iznad kritične dijamant se specifično mijenja. Rutherfordovo raspršenje i mjerenja elektronske difrakcije pokazuju da se dijamant transformira iz savršene kristalne strukture u neuređenu strukturu; elektronska paramagnetska rezonancija pokazuje da su veze između ugljikovih atoma prekinute; optički proziran dijamant postaje crni te se nove apsorpcijske linije otvore. Ramanovo raspršenje pokazuje da se dijamant pretvori u amorfni ugljen ili mikrokristalični grafit ovisno o temperaturi implantacije. Kemijski inertan dijamant transformira se u električki vodljivi materijal.

Kritična doza  $D_c$  je zajednička svim gore navedenim mjerenjima, pokazano je da termalnim annealingom rekonstruira oštećeno područje ako je doza ozračavanja bila manja od kritične doze. Kritična doza ovisi o masi iona i energiji. Treba naglasiti da je kritična doza jako osjetljiva na temperaturu implantacije što znači da za dovoljno visoke temperature može se rekonstrukcija dijamanta događati simultano sa ozračavanjem što znači da nikada ne dođe do grafitizacije.

### 3 Eksperimentalni postav

Komercijalni polikristalni dijamant napravljen metodom visoke temperature i visokog tlaka (eng. High Pressure High Temperature-HPHT) kupljen u Elctronic six UK [13]. Uzorak je dimenzija  $3 \times 3 \times 0.5mm^3$  klasificiran kao optički tip s nečistoćama dušika i bora u koncentraciji manjoj od 1ppm i 0.05ppm. Dijamant je rezan duž [100] kristalne ravnine i optički ulašten na dvije nasuprotne velike površine.

Prva metoda grafitizacije je bila kroz masku; napravljene su kvadratne mikrostrukture veličine  $20\mu m \times 20\mu m$ . Izračunima u SRIM2011 programu [11] [14] za simulaciju dobili smo da ioni ugljika energije 15MeV stvaraju 0.06 vakancija po angstromu po ionu na dubini od  $0.17\mu m$  u dijamantu. Da se ostvari kritična doza potrebno je ozračiti uzorak s  $4201.10\mu C$  kroz bakrenu mrežu dimenzija  $25\mu m \times 25\mu m$ , to je dužina od desnog ruba do desnog ruba. Korišten je 1.0 MV HVE Tandetron akcelerator neposredno nakon prvog magneta za skretanje; konstruirana je metalna kapa s staklenim prozorom u koju je stavljen nosač uzorka. Kvarcno staklo koje je korišteno za prozor je poslužilo i za promatranje snopa te njegovu optimizaciju s obzirom da kvarcno staklo svijetli kod ozračavanja.



Slika 2: Konstrukcija na liniji akceleratora u kojoj je izvedena iradiacija kroz masku

Druga metoda iradiacije je bila snopom u mikroprobi iz Van de Graaff tandem akceleratora. Nakon izlaska iz ubrzivača čestica, snop se zakreće u analizatorskom magnetu za  $90^\circ$  i tako se definira energija i naboj iona. Zatim se snop pomoću dipolnih magneta usmjerava prema jednoj od eksperimentalnih linija, dok kvadrupolni magneti duž linija omogućavaju fokusiranje snopa. Detaljnije o principu rada ionskih izvora i Tandem Van de Graaff ubrzivača te o optičkim elementima ovog sustava mogu se naći u referencama [8] [9].

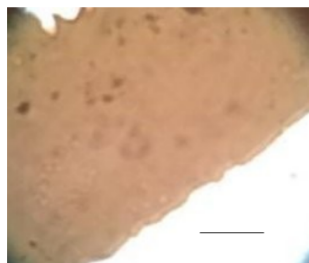


Slika 3: Mikroproba u kojoj je napravljeno ozračivanje dijamanta, u mikroprobu se može uvesti snop iz oba akceleratora, no mi smo izabrali Van de Graaff Tandem zbog mogućnosti stvaranja snopa iona niske energije.

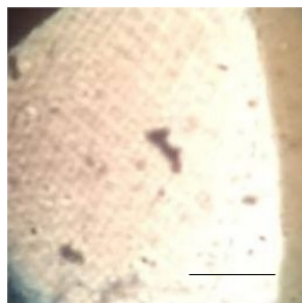
Korištena je tripletna pozicija magneta koja je omogućila da snop skenira površinu od  $20\mu m \times 2,5\mu m$ , mi smo skeniranjem ozračavali dijament s četiri linija sljedećim dozama  $1.76C$ ,  $3.6C$ ,  $7.2C$ ,  $14.2C$ . Sve doze zračenja su iznad kritične doze. Također povećanjem doze povećavalo se i područje grafitizacije tako da vidimo da su debljine linija u rasponu od  $2.5\mu m$  do  $6.25\mu m$ .

Kod obje metode uzorak je bio u visokom vakuumu, tlak manji od  $10^{-6}mbar$ . Korišten je snop iona ugljika naboja  $3+$  jer je dijament od ugljikovih atoma pa nismo uvodili dodatne nečistoće u uzorak koje bi mogle utjecati na rezultat.

Nakon ozračavanja uzorak je pogledan elektronskim mikroskopom [10] povećanjem od 40X i okularom povećanja 10 X.



(a) Oštar rub aluminijskog nosača.



(b) Uzorak napravljen bakrenom mrežicom dimenzije  $25\mu m \times 25\mu m$ .



(c) Četiri linije napravljene skeniranjem snopa u mikroprobi. linije su dimenzija  $10\mu m \times 25\mu m$ .

Slika 4: Grafitizacijski uzorci prije annealinga snimljeni elektronskim mikroskopom. Linija u desnom donjem kutu fotografija veličine je  $100\mu m$

Vidimo da je dijamant crn i grafitiziran i vidimo tri različita uzorka; kvadratna mrežica, debeli rub od aluminijskog nosača mrežice debljine 1 mm koji je iznenađujuće oštar i čist te pet linija nastalih drugom metodom. Treba napomenuti da mrežica nije bila savršeno sljubljena s dijamantom što nam je važno za kasniju raspravu; oštar rub debelog nosača je bio iznenađenje jer nisu vidljivi efekti ruba.

Posljednje je napravljen annealing u vakuumu na  $1000^{\circ}C$  u trajanju od 2h [12].

## 4 Rasprava

Nakon annealinga vidimo da je uzorak ponovno proziran što znači da se grafitizirano područje rekombiniralo u dijamantnu strukturu no na tri pozicije vidljivo je da je doza bila iznad kritične te da je grafitizacija trajna.

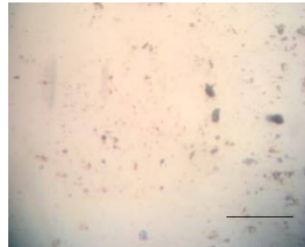
Na linijama napravljenim mikroprobom vidimo da se annealingom postiglo poboljšanje oštine i sužavanje linija također ne vidimo više 1 od 4 napravljenih linija što može značiti da je očitavanje struje iona bilo krivo te da je doza implementirana manja od kritične doze ili da su linije toliko male da ih je nemoguće vidjeti s elektronskim mikroskopom koji mi koristimo zbog ograničavajućeg povećanja. Linija od debelog



(a) Oštar rub aluminijskog nosača.



(b) Uzorak napravljen bakrenom mrežicom dimenzije  $25\mu m \times 25\mu m$ .



(c) Tri preostale linije napravljene skeniranjem snopa u mikroprobi. Linije su dimenzija  $10\mu m \times 25\mu m$ .

Slika 5: Grafitizacijski uzorci poslije annealinga snimljeni elektronskim mikroskopom. Linija u desnom donjem kutu fotografija veličine je  $100\mu m$

ruba aluminijskog nosača vidi se precizna ravna linija debljine  $10\mu m$ . Neočekivano precizna linija znači da je aluminij bio rezan ravninom iz koje je snop dolazio te da na nijednom dijelu nije bio tanji od par mikrometara koliko je potrebno da ioni ugljika izgube svu energiju u aluminiju. Treći uzorak koji vidimo posljedica je bakrene mrežice i zanimljivo je da su rubovi više ozračeni od sredine što ćemo teško objasniti. Ioni ne interferiraju i ne odbijaju se od jezgri za njih na ovoj energiji je mrežica prozirna. Ioni gube energiju prolaskom kroz materijal što znači da nema još nama poznatih fizikalnih razloga da je grafitizacija veća na rubu mrežice nego u njejoj sredini gdje nije bilo nikakve prepreke za ion da dođe do dijamanta. Istu pojavu smo kasnijim istraživanjem primjetili i u drugim znanstvenim člancima, gdje nije obračena pažnja na taj detalj. Jedan od mogućih odgovora je da se radi o optičkoj varci. Mrežica nije bila savršeno sljubljena uz dijamant pa se put iona mjenja na kroz površinu te se mjenja pozicija gdje će ion stvoriti vakanciju. Na mjestu gdje nije bilo prepreka svi ioni su zaustavljeni na dubini od  $0.17\mu m$  što znači da su sva oštećenja na malom volumenu, na rubu mrežice zbog lošeg prijanjanja neki ioni su prošli kroz dio mrežice pa su se implantirali u dijamant na manjoj dubini dok su neki prošli neometano do dijamanta te se implantirali na dubini od  $0.17\mu m$  što znači da je isti broj oštećenja napravljena na

većem volumenu. Moguće je da se zbog toga čini kao tamniji gledan kroz mikroskop. Da bi se pretpostavka dokazala trebalo bi napraviti dublje istraživanje koncentrirano samo na ovaj problem.

## 5 Zaključak

Promjene u dijamantu zbog ozračavanja ugljikom su bile revolucionarne u trenutku otkrića jer omogućuju elektroničke sklopove unutar izolatorskog materijala velike tvrdoće, inertnosti i otpornosti na zračenje. Reverzibilnost procesa grafitizacije omogućuje stvaranje finijih struktura te zaobilazi tehnička ograničenja manipulacije ionskog snopa. Vidimo da sve testirane metode daju dobre rezultate te možemo reći da su komplementarne a ne kompetitivne; izborom akceleratorskog sustava i zahtjeva koje imamo možemo odlučiti koja od dviju metoda je bolja za ostvarivanje željenog cilja. Kombinacijom metoda možemo stvarati razne vodljive konstrukcije koje bi konačno dovele do elektroničkih sklopova mikrometerske veličine. Pojava na kvadratnim strukturama bi se dodatno trebala analizirati; moguće je također da se očituje neka fizikalna pojava koja još nije objašnjena ili nije očekivana kod ozračavanja dijamanta na predstavljeni način.

## Literatura

- [1] S. Praver R. Kalish, *Phy. rev.* 51 , 15712 (1995)
- [2] V. S. Vavilov, V. V. Krasnopevtsev, Y. V. Milijutin, A. E. Gorodetsky, and A. P. Zakharov, *Radiat. Eff.* 22, 141 (1974)
- [3] Forneris, Jacopo; Grilj, Veljko; Jakšić, Milko; Lo Giudice, Alessandro; Olivero, Paolo; Picollo, Federico; Skukan, Natko; Verona, C.; Verona-Rinati, G.; Vittone, Ettore. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B.* 306 (2013)
- [4] Federico Picollo, Alfio Battiato, Emilio Carbone, Luca Croin, Emanuele Enrico, Jacopo Forneris, Sara Gosso, Paolo Olivero, Alberto Pasquarelli, Valentina Carabelli, *Sensors*, 515-528(2015)
- [5] J R Maze, A Gali, E Togan, Y Chu, A Trifonov, E Kaxiras, M D Lukin, *New J. Phys.* 13 arXiv:1010.1338 (2011)
- [6] Lucille A. Giannuzzi, Brenda I. Prenzter, Brian W. Kempshall, *Introduction to Focused Ion Beams* (2015)
- [7] F. Picollo, S. Gosso, E. Vittone, A. Pasquarelli, E. Carbone, P. Olivero, V. Carabelli, *Advanced materials*, 10.1002/adma.201300710
- [8] R. Paltemaa, J Raisanen, M. Hautala, A. Anttila, *Nucl. Instrum. methods* 218(1983) 758
- [9] N. Skukan, *Proizvodnja radioaktivnog nuklearnog snopa  $^7Be$* , diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, (2010)
- [10] Hrvatska inciklopedija, *Elektronski mikroskop*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža

- [11] M. Bogovac, Data acquisition for X-ray microprobe, Computer Manual Series No. 17, IAEA, Beč(2002)
- [12] M. Riedel, J. Ristein, L. Ley, Phys. Rev. B 69, 125338 (2004)
- [13] Alan T Collinsa, Hisao Kandab, Hiroshi Kitawakid, Diamond and related materials, 113–122 (2000)
- [14] Introduction to Ion Ranges, Doses and Damage, SRIM handbook
- [15] I. Sudić, D. Cosic, S Ditalia Tchernij, P. Olivero, M. Pomorski, N. Skukan, M. Jakšić, Channeling STIM analysis of radiation damage in single cristal diamond