Таким образом, изучение спектров модельных образцов, а также микропроб живописи, позволило сделать вывод, что данный метод может быть использован для быстрой идентификации как класса связующего, так и определения внутри его. Основное преимущество метода состоит в том, что, используя минимальное количество пробы, можно достаточно легко и быстро получить максимум информации не только о классе и химическом составе связующих, но и о структуре вещества. Хотя последнее еще нуждается в более детальном исследовании.

Литература

1. *Сущинский М. М.* Комбинационное рассеяние света и строение вещества.–М. Наука, 1981.;
2. Технология, исследование и хранение произведений станковой и настенной живописи / под редакцией Ю. И. Гренберга – М.: «Изобразительное искусство», 1987г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНЕТИЗМА ВОДОРОДА В НАНОПОРИСТОМ АЛМАЗЕ

А. О. Коробко

В последнее время растет интерес к взаимодействию водорода с углеродными материалами, в частности, благодаря возможному применению нанотрубок, пористого графита или графитовых пленок для технологий запасания водорода [1]. Меньшее внимание уделяется внедрению водорода в углеродные материалы с кубической алмазной структурой из-за сложности интерпретации результатов. Однако данная проблема, несомненно, заслуживает особого внимания, особенно, если учесть тот факт, что водород является одной из наиболее распространенных атомных примесей в алмазе [2].

В связи с развитием технологий синтетических алмазов все более актуальным является их использование в опто- и микроэлектронике. Например, CVD (осаждения из паровой фазы) алмазы по всем основным параметрам (содержание примесей, теплопроводность, низкие оптические и акустические потери, химическая и радиационная стойкость) не уступают и даже превосходят лучшие природные монокристаллы. Они успешно применяются для изготовления теплоотводов, оптических окон, рентгеновских диафрагм, датчиков ионизирующего излучения.

Поэтому нанопористые алмазные пленки хорошо подходят для исследования водорода на алмазной поверхности, в том числе и после обработки в водородной плазме. Они весьма перспективны для создания твердотельных водородных аккумуляторов. Гидрогенизация делает ал-

маз и алмазные пленки перспективным материалом для холодных катодов и плоских эмиссионных дисплеев с высокой яркостью и малым энергопотреблением, а также делает возможным создание наноразмерных полевых транзисторов [3].

Целью работы было проведение измерений ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) пористого синтетического алмаза, рассмотрение поведения водорода в нем в результате изохронного отжига при различных температурах, исследование изменений свойств образца, связанных с его «старением» в атмосфере при комнатной температуре.

В качестве образца был взят пористый наводороженный CVD-алмаз на кремниевой подложке. Толщина пленки составляла 5 мкм, площадь поверхности равнялась 0,6 мм^2, размеры пор варьировались от 200 до 400 нм.

ЭПР измерения проводились на спектрометре “RadioPAN”, работающем в X-диапазоне (резонатор H_{102}) при частоте модуляции поляризующего магнитного поля 100 кГц. Чувствительность спектрометра – $5 \cdot 10^{12}$ спин/мТл.

Наблюдался как синфазный сигнал (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР на входе синхронного детектора наблюдения совпадают), так и квадратурный сигнал (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР отличаются на угол 90°). Наблюдение квадратурного сигнала в спектре свидетельствует о наличие в исследуемом образце областей, где времена релаксации парамагнитных центров (ПЦ) велики ($> 10^{-5}$ с).

С целью изучения поведения водорода в нанопористом алмазе, проводился изохронный отжиг образца в диапазоне температур 50–300 °С с интервалом 50°С. Время отжига на каждой стадии температурной обработки составляло 60 минут.

После каждого этапа изохронного отжига образец остывал до комнатной температуры. Затем проводилась запись спектра ЭПР и анализировалась форма сигнала, отношение амплитуды сигнала к амплитуде эталона (рубина), рассчитывался g-фактор, концентрация парамагнитных центров в образце, определялась ширина линии. В среднем ширина линии для синфазного сигнала колебалась от 0.37 – 0.43 мТл, для квадратурного от 0.34 – 0.41 мТл. При изменении ориентации образца в резонаторе ширина линии для синфазного сигнала и квадратурного сигнала не изменилась, g-фактор единичной узкой линии, соответствующий аморфному углероду, был равен g = 2,0025–2,0027.

Результаты отжига представлены на рис. 1, где показана рассчитанная из спектров зависимость концентрации парамагнитных центров в образце от температуры отжига $T_а$.

Как видно из рис. 1, с увеличением температуры отжига концентрация ПЦ увеличивается, что обусловлено ростом вероятности разрыва СН–связей, а, следовательно, образованием дополнительных оборванных связей.

Наблюдается корреляция наших результатов с данными ИК–спектроскопии (рис. 2), где в результате отжига значительно уменьшается концентрация приповерхностных связей СН, что говорит об удалении ранее поглощенного водорода. Аналогом данного процесса, является процесс увеличения оборванных связей в образце, регистрируемый ЭПР методом.

В процессе измерения ЭПР контролировалась добротность резонатора, позволяющая судить об изменении проводимости образца в процессе температурного отжига.

В качестве спин-метки добротности резонатора использовался сигнал ЭПР от ионов Cr^{3+} в Al_2O_3 (монокристалл рубина) не насыщающийся при использовавшихся СВЧ–мощностях. Образец монокристалла рубина размещался на стенке H_{102} резонатора так, что наблюдавшаяся единственная линия ЭПР рубина (вблизи значения магнитного поля ≈ 200 мТл) не препятствовала регистрации сигналов ЭПР исследуемого образца.

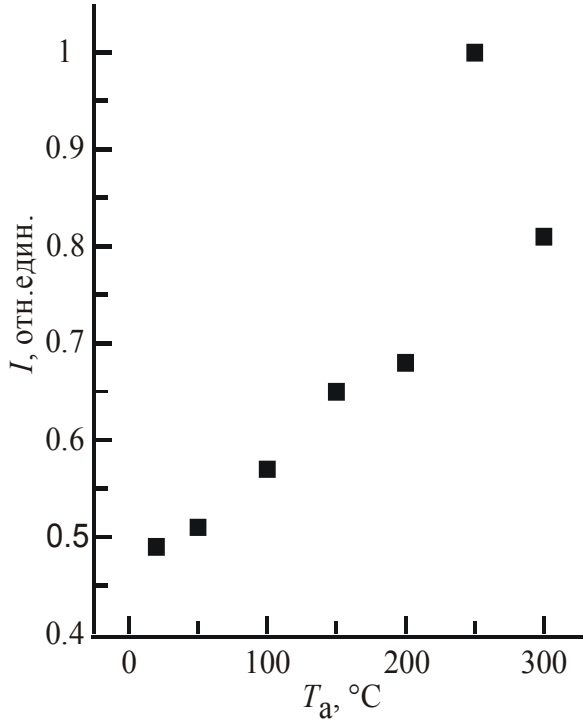

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР парамагнитных центров от температуры отжига

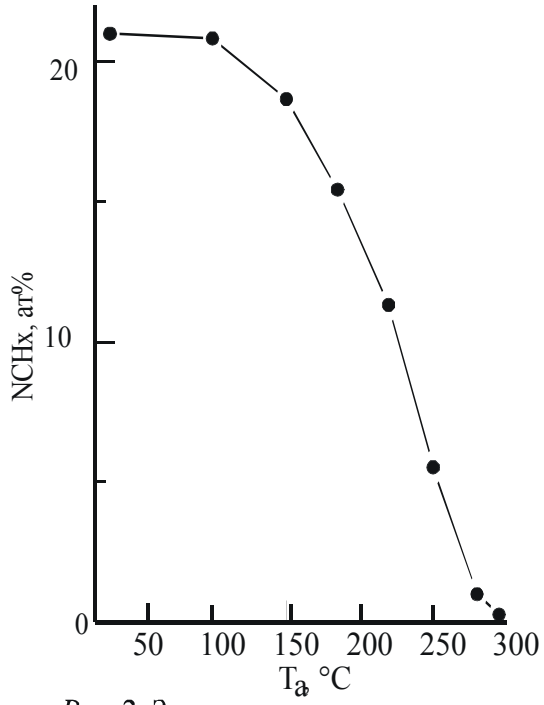

Рис. 2. Зависимость концентрации поверхностных СН связей в нанопористой алмазной пленке от температуры отжига, определенная методом ИКспектроскопии [1]

Проводился также эксперимент по «старению» образца в атмосфере окружающей среды. Спектр ЭПР нанопористого алмаза записывался через 10, 18, 29, 44 суток «старения» при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты приведены на рисунке 3.

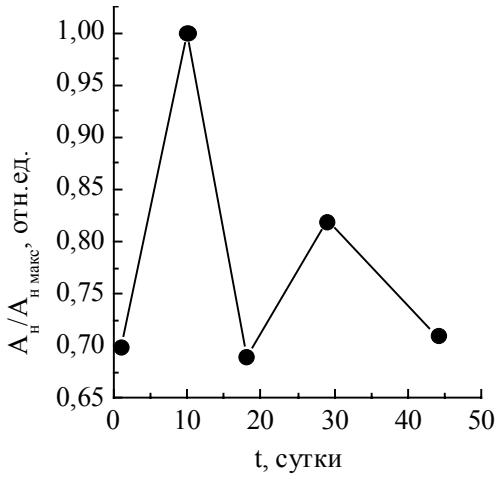

Рис. 3. Зависимость относительной амплитуды сигнала от времени старения

Из рис. 3 видно «прыжковое» изменение относительной амплитуды сигнала ЭПР в алмазе с образованием характерных пиков. Причем, каждый последующий пик меньше предыдущего по относительной амплитуде. Это свидетельствует о постепенном наводороживании алмаза при его «старении» в атмосфере и пассивации углеродных связей.

В результате проведения работы можно сделать следующие выводы:

1. Исследовано поведение водорода в нанопористом синтетическом алмазе при его изохронном отжиге и старении в атмосфере окружающей среды.

2. Обнаружено, что пористый синтетический алмаз является электропроводящим, так как с отжигом изменяется амплитуда рубина—эталона, контролирующего изменение добротности резонатора при изменении парамагнитных свойств измеряемого образца. Также о проводимости алмаза свидетельствует факт изменения амплитуды рубина при изменении ориентации образца в резонаторе на 90°.

3. Показано, что в результате старения образца в окружающей атмосфере водород постепенно наполняет алмаз и связывается с оборванными С–С связями.

4. Установлена корреляция экспериментальных результатов, полученных методом ЭПР и методом ИК–спектроскопии [1].

Литература

1. *Ralchenko V., Khomich A., Vlasov A., Khmelnitskii R.* Hydrogen Incorporation in CVD Diamond Films // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. 2002. P. 203 –212.
2. *Gross J.P., Jones R., Heggie M.I., Eweis C.P., Briddon P.R., Oberg S.* Theory of Hydrogen in Diamond // Phys.Rev.B. 2002. Vol. 65. P. 115207 (13).
3. *Taniuchi H., Umezawa H., Arima T., Tachiki M, Kawarada H.* High-frequency performance of diamond field-effect transistor // IEEE Electron Device Lett. 2001.Vol. 22. P. 390–392.