

ДИАГНОСТИКА МЕТОДАМИ ЭПР И КРС ПРОЦЕССОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ В ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ ЗЕРНАХ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА, ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. Н. Олешкевич¹, Н. М. Лапчук², Т. М. Лапчук, О. В. Королик

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,

¹⁾ *e-mail: lapchukn@gmail.com*

²⁾ *e-mail: oleshkevich@bsu.by*

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре исследованы образцы нейтронно-облученного алмаза, отоженные при высоких давлениях. Оптимальный режим восстановления кристаллической решетки алмаза в случае её почти полного разрушения нейтронным облучением, является отжиг при давлении 9,0 ГПа при любом из выбранных интервалов температур (в диапазоне от 400 °С до 1000 °С).

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс; комбинационное рассеяние света; нейтронное облучение; природный алмаз; отжиг при высоких давлениях; наноструктурирование.

DIAGNOSTICS BY THE EPR AND RS METHODS OF NANOSTRUCTURING PROCESSES IN IRRADIATED NEUTRONS OF NATURAL DIAMOND GRAINS ANNEALED AT HIGH TEMPERATURES

A. N. Oleshkevich, N. M. Lapchuk, T. M. Lapchuk, O. V. Korolik

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshevich@bsu.by)

Samples of neutron-irradiated diamond annealed at high pressures were investigated by the methods of electron paramagnetic resonance and Raman scattering at room temperature. The optimal mode of diamond crystal lattice restoration in case of its almost complete destruction by neutron irradiation is annealing at a pressure of 9.0 GPa at any of the selected temperature ranges (in the range from 400 °C to 1000 °C).

Key words: electron paramagnetic resonance; Raman scattering; neutron irradiation; natural diamond; annealing at high pressures; nanostructuring.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы заключается в том, что структурные и фазовые трансформации в твердых телах при облучении являются предметом интенсивных исследований. Особый интерес представляет эффект индуцированной облучением аморфизации в первоначально кристаллических телах и восстановление кристаллической структуры при отжиге (фазовый переход «кристалл-стекло-кристалл»). Способность атомов углерода существовать в различных состояниях открывает широчайшие возможности для создания новых материалов. Поэтому проблема выбора или создания

новых конструкционных радиационно-стойких материалов приобретает принципиальное значение.

Цель работы – анализ процессов рекристаллизации поврежденных нейтронами алмазов и структурных переходов в процессе отжига при высоких давлениях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Спектры ЭПР образцов регистрировались на спектрометре RadioPan SE/X–2543 с резонатором H_{102} в X-диапазоне при комнатной температуре. Частота модуляции магнитного поля составляла 100 кГц, амплитуда – 0,1 мТл. Частота СВЧ излучения в резонаторе $\sim 9,3$ ГГц контролировалась частотомером, поляризующее магнитное поле – датчиком ядерного магнитного резонанса. Для контроля изменения добротности резонатора использовался закрепленный на его стенке ориентированный монокристалл рубина ($Al_2O_3:Cr$). Измерения спектров КРС в режиме обратного рассеяния в диапазонах $1100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и $3200\text{--}4900\text{ см}^{-1}$ выполнены на спектрометре Nanofinder HE (Lotis NII – Tokyo Instruments). Длина волны возбуждающего исследуемые образцы лазерного излучения $\lambda = 532$ нм, спектральная полуширина щелей спектрометра $0,2\text{ см}^{-1}$.

Лазерный пучок фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром ≈ 1 мкм и площадью $S = 0,8\text{ мкм}^2$. Мощность лазерного возбуждения 2 мВт и условия регистрации поддерживались постоянными для всех исследуемых образцов.

В работе исследовались исходные и облученные флюенсом $\sim 10^{21}\text{ см}^{-2}$ нейтронов зерна алмаза с радиационным расширением $|\Delta\rho/\rho_0| \approx 39,8\%$. Давление – 3,5; 7,0 и 9,0 ГПа, время отжига 15 мин. Отжиг проводился при температурах 400 °С, 600 °С, 800 °С и 1000 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Облучение алмаза высокоэнергетическими нейтронами вызывает расширение его кристаллической решетки. При этом, в зависимости от флюенса нейтронов, расширение кристалла идет сначала по линейному закону, а затем возникает тенденция к насыщению [2]. Ранее методом ЭПР исследовались три группы облученных нейтронами кристаллов алмаза с различной относительной плотностью: 20 %, 33 % и 40 % [3]. Отжиг облученного алмаза приводит к восстановлению его кристаллической решетки. Однако, если расширение алмаза, т.е. изменение его относительной плотности, превышает 12 %, то отжиг после облучения ведет к дальнейшему росту расширения кристаллической решетки. В противоположность отжигу при атмосферном давлении, отжиг при высоком давлении ведет к восстановлению расширенной кристаллической решетки облученного нейтронами алмаза [4].

Исследовались зависимости основных параметров спектров ЭПР алмаза, облученного нейтронами, с изменением относительной плотности 39,8 % от температуры отжига при различных давлениях. На рисунке 1 показана зависимость ширины (a), амплитуды (b), g -фактора (ν) и параметра асимметрии линии сигнала ЭПР нейтронно-облученных зерен природного алмаза от температуры отжига и давления.

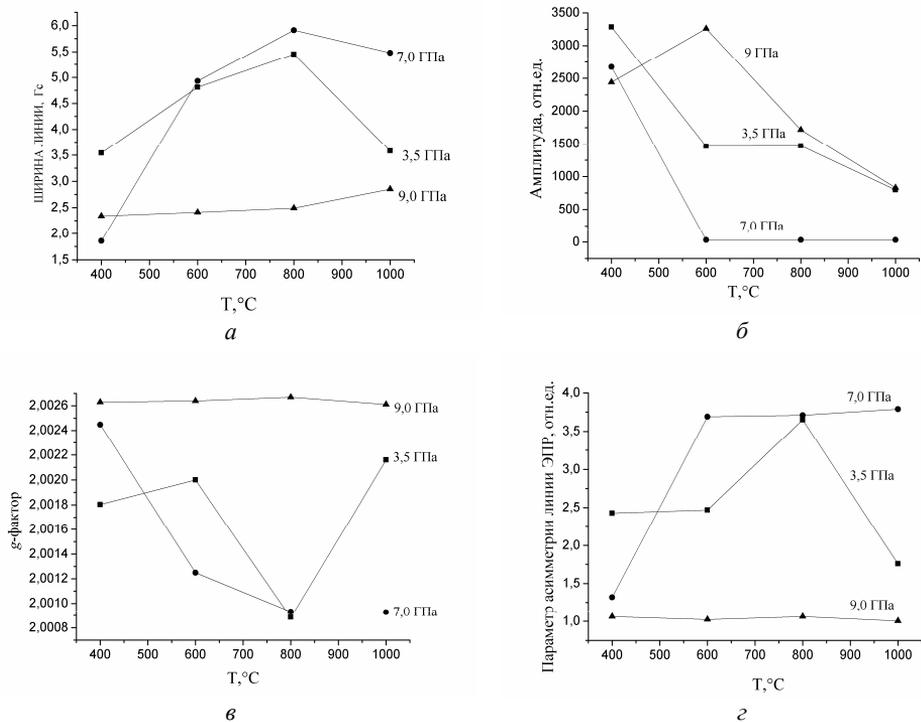


Рисунок 1. – Зависимость ширины (а), амплитуды (б), g-фактора (в) и параметра асимметрии линии сигнала ЭПР (г) нейтронно-облученных зерен природного алмаза от температуры отжига и давления

Как видно из рисунок1, а, в процессе отжига ширина сигнала ЭПР имеет минимальное и почти постоянное значение (2,25 Гс–2,75 Гс) при давлении 9,0 ГПа во всем интервале температур отжига. Для всех остальных режимов отжига ширина линии значительно изменяется. Амплитуда сигнала в процессе отжига при всех указанных давлениях уменьшается (рис. 1, б). Так, при давлении 7,0 ГПа, амплитуда уменьшилась почти в 100 раз в процессе отжига. Уменьшение амплитуды сигнала ЭПР при отжиге обусловлено уменьшением числа неспаренных электронов парамагнитной системы дефектов в кристалле. Следовательно, внутренняя область кристалла алмаза, изменившая свою плотность после нейтронного облучения, в процессе отжига реконструируется, междоузельные атомы становятся подвижными и пассивируют оборванные связи, отжигаются вакансии и/или оборванные С–С связи запаиваются. При этом природа парамагнетизма регистрируемой системы дефектов остается одинаковой до определенного момента отжига. При температуре 1000 °C и давлениях 3,5 ГПа и 7 ГПа в нейтронно-облученных алмазах происходит фазовый переход в новую наноструктурированную углеродную фазу. Об этом свидетельствует резкое изменение значений основных параметров спектров ЭПР – ширины линии, g-фактора и параметра асимметрии формы сигнала.

Изменение фактора спектроскопического расщепления g в диапазоне температур отжига (400–1000) °С также существенно. Как видно из рисунка 1, g , при давлении 7 ГПа g -фактор изменялся в пределах от 2,0025 ($T = 400$ °С) до 2,0009 ($T = 1000$ °С). При давлении 9 ГПа и во всем интервале температур отжига g -фактор остается почти постоянным и равным $g = 2,0026$, переход в новое фазовое состояние не происходит. Наблюдаемый при $T = 1000$ °С и давлении 9 ГПа сигнал ЭПР представляет собой синглетную линию с параметром асимметрии (отношение низкополевой части спектра к высокополевой) приблизительно равным 1,0. Измерение параметра асимметрии линии ЭПР при других давлениях показало, что при температуре 1000 °С и давлении 7,0 ГПа сигнал стал сильно асимметричным, соотношение высот двух частей линии равно 3,75, а при давлении 3,5 ГПа этот показатель равен 1,75, т.е. сигнал ЭПР приобрел форму Дайсона. Регистрация таких асимметричных линий свидетельствует о том, что образовавшаяся новая углеродная фаза в нейтронно-облученных кристаллах алмаза при температуре отжига 1000 °С и давлении 3,5 ГПа и 7 ГПа обладает высокой проводимостью в СВЧ-диапазоне. Известно, что алмаз обладает высоким электрическим сопротивлением. В то же время графит и аморфный углерод могут проявлять свойства электропроводности. Поэтому переходная фаза от кристаллического алмаза к его аморфной модификации, создаваемая в данном случае облучением нейтронами и отжигом, обладает проводящими в СВЧ диапазоне свойствами.

Такие переходные (от алмаза к графиту) свойства уже наблюдались в полученных разными способами углеродных пленках, а также при облучении алмаза ионами углерода [5]. Обращает на себя внимание тот факт, что парамагнитные центры с g -факторами, значения которых меньше, чем для свободного электрона (например, 2,0009 и 2,0017) и с параметром асимметрии линии ЭПР $a/v \geq 2,7$ наблюдаются в нейтронно-облученных алмазах только при определенных внешних воздействиях – давлении и температуры. Отметим, что сигнал ЭПР с такими же параметрами и формой линии наблюдался нами в не отожженных кристаллических зернах нейтронно-облученного алмаза с изменением относительной плотности 39,8 % [6] в антрацитах Кузбасского бассейна [7].

По результатам исследований методом ЭПР можно сделать предположение, что внутри зерен нейтронно-облученного алмаза с изменением относительной плотности 39,8 % в процессе отжигов при давлениях 3,5 ГПа и 7,0 ГПа образуется примыкающая к поверхности карбонизированная оболочка, обладающая высокой проводимостью в СВЧ диапазоне. Отжиг, проводимый при давлении 9,0 ГПа, показал, что уже при температуре 400 °С исследуемые образцы претерпели рекристаллизацию. Параметры спектров ЭПР этих образцов соответствовали параметрам спектров образцов с изменением относительной плотности, не превышающей 12 %. Спектры ЭПР, зарегистрированные в образцах с температурами отжига 600, 800 и 1000 °С при давлении 9,0 ГПа, свидетельствуют о постоянстве с отжигом таких параметров, как ширина линии, g -фактор и параметр асимметрии сигнала ЭПР.

На рисунке 2 приведены фотографии образцов нейтронно-облученных зерен природного алмаза, снятые в идентичных условиях на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом. Фотографии выполнены для образцов, отожженных при $T = 1000$ °С и давлениях 3,5 ГПа; 7,0 ГПа; и 9,0 ГПа. Наиболее четкий рельеф поверхности виден в образце, отожженном при давлении 9,0 ГПа.

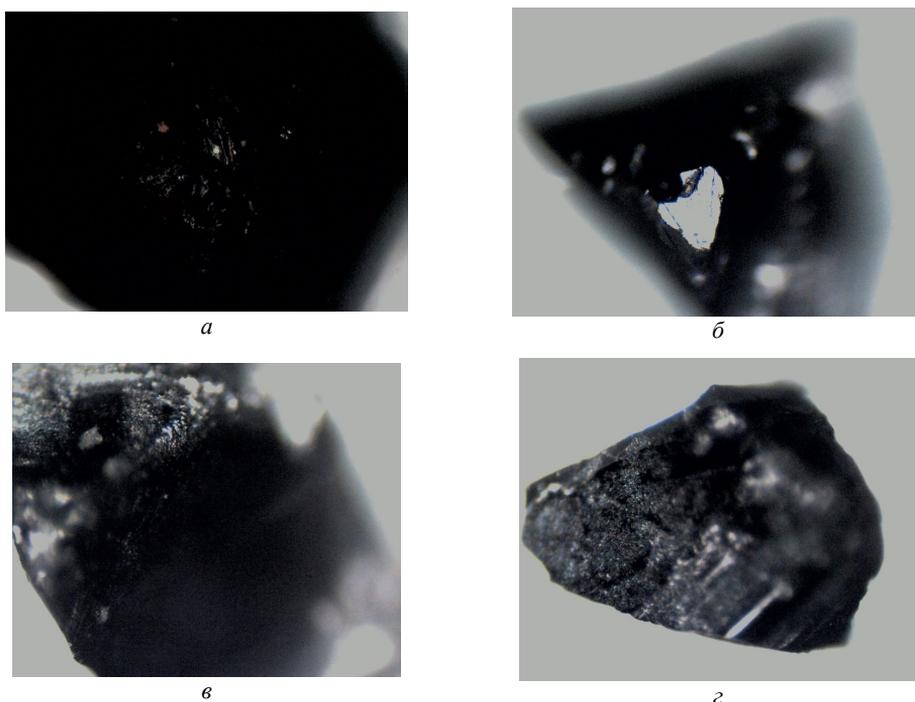


Рисунок 2. – Фотографии образцов нейтронно-облученных зерен природного алмаза, снятые в идентичных условиях на микрорамановском спектрометре, совмещенном с 3D сканирующим конфокальным микроскопом: а) не отожженный алмаз; отожженный при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении – б) 3,5 ГПа, в) 7,0 ГПа, з) 9,0 ГПа

На рисунке 3 приведены спектры комбинационного рассеяния света в исследуемых образцах. Для не отожженного алмаза, как видно из рисунка 3, а, наблюдается широкая ступенчатая полоса, похожая на люминесцентную, но в литературе не описанная. Для всех остальных образцов четко выделяются два пика. Первый пик близкий к 1350 см^{-1} . Он принадлежит D–полосе с sp^2 -гибридизированными связями. Наличие D–пика указывает на степень кристаллического несовершенства образца, имеющего дефекты графеновых слоев, а также в случае, когда размер кристаллитов или доменов мал, например, при механическом измельчении [8].

Второй пик близкий к 1581 см^{-1} относится к G–полосе. G тип колебаний молекул графита формируется атомами углерода, находящимися в sp^2 - состояниях и расположенными в плоскости графитовых сеток [9]. D- и G- пики присутствуют во всех случаях, когда в углеродистом веществе есть атомы углерода с двойными связями [10]. Следует отметить, что в спектрах КРС образцов алмаза, отожженных при давлении 3,5 ГПа, отсутствует полоса 1332 см^{-1} , которая соответствует полосе алмаза. Это видно на рисунке 3, б.

На рисунках 3, в и 3, з представлены спектры комбинационного рассеяния света в образцах нейтронно-облученных зерен природного алмаза с относительным изменением плотности 39,8%, отожженном при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 7,0 ГПа и 9,0 ГПа, где начинает проявляться полоса, обусловленная алмазной фазой. Интенсивность наблюдаемых в спектрах КРС полос по мере отжига с увеличением давления умень-

шается более чем в 6 раз, что свидетельствует о рекристаллизации и упорядочению разрушенных нейтронным облучением образцов алмаза.

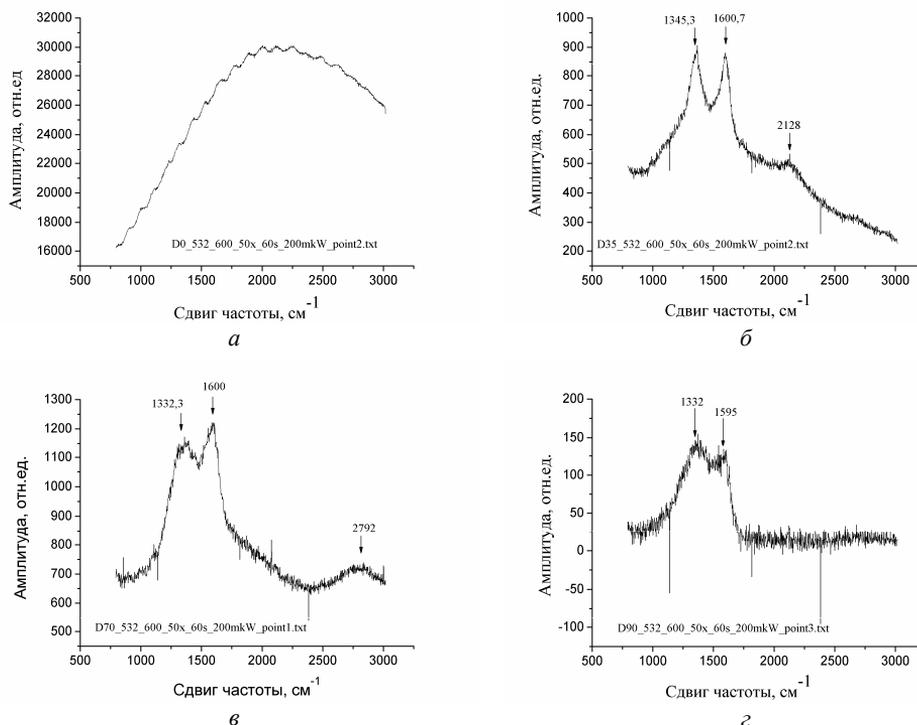


Рисунок 3. – Спектры комбинационного рассеяния света в образцах нейтронно-облученных зерен природного алмаза с относительным изменением плотности 39,8 % (а) и отожженных при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 3,5 ГПа (б); 7,0 ГПа (в); 9,0 ГПа (z)

Согласно исследованиям методами ЭПР и КРС наиболее оптимальный режим отжига образцов нейтронно-облученных зерен природного алмаза с относительным изменением плотности 39,8%, наблюдается при температуре 1000 $^{\circ}\text{C}$ и давлении 9,0 ГПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании методами ЭПР и КРС нейтронно-облученных зерен природного алмаза с относительным изменением плотности 39,8%, подвергнутых температурному отжигу при высоких давлениях было установлено следующее.

Ширина линии в процессе отжига достигла минимального значения $\Delta H = 2,85\text{ Гс}$ при давлении 9,0 ГПа и $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. При остальных давлениях при такой же температуре $\Delta H = 3,58\text{ Гс}$ (при давлении 3,5 ГПа) и $\Delta H = 5,48\text{ Гс}$ (при давлении 7,0 ГПа).

Фактор спектроскопического расщепления g в процессе отжига ближе всего приблизился к g -фактору свободного электрона при давлении 9,0 ГПа и составил $g = 2,0026$ во всем интервале используемых температур отжига. Во всех остальных случаях отжига g -фактор был близок к g -фактору поликристаллического графита (2,0009–2,0017).

Предполагается, что внутри зерен нейтронно-облученного алмаза с изменением относительной плотности 39,8% в процессе отжига при давлениях 3,5 ГПа и 7,0 ГПа образуется примыкающая к поверхности наноструктурированная карбонизированная оболочка, обладающая высокой проводимостью в СВЧ диапазоне, о чем свидетельствует параметр асимметрии линии ЭПР а/б, который равен 1,75 и 3,75, соответственно.

Оптимальный режим восстановления кристаллической решетки алмаза в случае её почти полного разрушения нейтронным облучением, когда $|\Delta\rho/\rho_0| \approx 39,8\%$, является отжиг при давлении 9,0 ГПа при любом из выбранных нами интервалов температур. Это свидетельствует о почти полном снятии напряжений, вызванных разбуханием кристалла, в то время как для других давлений напряжения возрастали согласно уширению линии ЭПР.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Николаенко В.А., Расширение и сжатие алмаза под воздействием облучения и отжига при разных давлениях / В.А. Николаенко, В.Г. Гордеев, М.И. Ванеева // *Сверхтвердые материалы*. – 1983. - № 3. – С. 15 – 19.
2. Николаенко, В.А. Расширение кристаллической решетки и спектр ЭПР мелкозернистого облученного алмаза / В.А. Николаенко, В.И. Непша, Ю.А. Ключев // *Физика твердого тела*. 1982. Т. 24. № 4. С.1198.
3. Poklonski N.A., Nanostructuring of crystalline grains of natural diamond Using Ionizing Radiation / N.A. Poklonski, T.M. Lapchuk, N.I. Gorbachuk, V.A.Nikolaenko, I.V. Bachuchin // *Semiconductors*. – 2005. – Vol. 39, № 8. – P. 894 – 897.
4. Николаенко В.А., Расширение и сжатие алмаза под воздействием облучения и отжига при разных давлениях / В.А. Николаенко, В.Г. Гордеев, М.И. Ванеева // *Сверхтвердые материалы*. – 1983. - № 3. – С. 15 – 19
5. Hauser, J.J. Hopping conductivity in C-implanted amorphous diamond or how to ruin a perfectly good diamond / Hauser J.J., Patel J.R. // *Sol. St. Comm.* – 1976. – Vol. 18, N 7. – P. 789 – 790
6. Поклонский Н.А., Наноструктурирование кристаллических зерен природного алмаза ионизирующим излучением / Н.А. Поклонский, Т.М. Лапчук, Н.И. Горбачук, В.А. Николаенко, И.В. Бачучин // *Физика и техника полупроводников*. – 2005. – Т. 39, № 8 – С. 931 – 934
7. Поклонский Н.А. Особенности парамагнетизма антрацитов / Н.А. Поклонский, Т.М. Лапчук, Н.И. Горбачук // Тезисы доклада II Международной конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», С.-Петербург. Изд-во СПбГТУ – 2000. – С.64
8. Комбинационного рассеяния спектроскопия // *Химическая энциклопедия*. Т. 2. — М.: Советская энциклопедия, 1990.
9. Alexensky, A. Ye. Diamond-graphite transition in ultra-dispersed diamond. X-ray and Raman characterization of diamond clusters // *Proc. 3rd Int. Conf. on the Application of Diamond Films and Related Materials*, Gaithersburg, Maryland, USA, / Alexensky, A. Ye. , Baidakova M. V., Boiko M. E. et al. 21–24 Aug., 1995. – Vol. 885. – P. 457–460
10. Steven Prawer Nemanich Raman spectroscopy of diamond and doped diamond / *Phil.Trans. R.Soc. Lond.* / Steven Prawer, Robert J. A (2004) 362, 2537 – 2565.