

ПАРАМАГНИТНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС В ОБЛУЧЕННЫХ РЕАКТОРНЫМИ НЕЙТРОНАМИ CVD АЛМАЗАХ

Н.А. Поклонский¹, А.А. Хомич², Н.М. Лапчук¹, О.Н. Поклонская¹, С.А. Вyrko¹, А.Н. Деревяго¹,
А.В. Хомич², Р.А. Хмельницкий³, В.Г. Ральченко⁴

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия

³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия

⁴Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия
poklonski@bsu.by, antares-610@yandex.ru, lapchuk@bsu.by, olga.poklonskaya@tut.by,
vyrkosergey@tut.by, deralexn@list.ru, alex-khomich@mail.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru,
vg_ralchenko@mail.ru

В спектрах электронного спинового резонанса (ЭСР) облученных быстрыми нейтронами и отожженных в вакууме при 1080 и 1250 °С поликристаллических CVD (chemical vapor deposition) алмазов наблюдалось проявление парамагнитного гистерезиса, свидетельствующее об упорядочении скоплений нескомпенсированных электронных спинов. Эффект объяснен формированием локальных скоплений водородсодержащих парамагнитных центров в объеме алмазных кристаллитов за счет выбивания нейтронами атомов водорода, находящихся в необлученных CVD алмазах на межкристаллитных границах, в объем кристаллитов. Обнаружено перераспределение интенсивности спектральной линии ЭСР из центра в крылья при увеличении флюенса облучения нейтронами и температуры отжига алмаза. Наличие суперпарамагнетизма в облученных нейтронами поликристаллических алмазах открывает новые возможности в поиске полностью углеродных магнитных материалов с температурой Кюри выше комнатной.

Ключевые слова: CVD алмаз; облучение нейтронами; нескомпенсированные электронные спины; электронный спиновый резонанс; суперпарамагнетизм; ИК поглощение света; дефекты; водород.

PARAMAGNETIC HYSTERESIS IN CVD DIAMONDS IRRADIATED WITH REACTOR NEUTRONS

N.A. Poklonski¹, A.A. Khomich², N.M. Lapchuk¹, O.N. Poklonskaya¹, S.A. Vyrko¹, A.N. Dzeraviha¹,
A.A. Khomich², R.A. Khmel'nitsky³, V.G. Ralchenko⁴

¹Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus

²Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia

³Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia

⁴Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia
poklonski@bsu.by, antares-610@yandex.ru, lapchuk@bsu.by, olga.poklonskaya@tut.by,
vyrkosergey@tut.by, deralexn@list.ru, alex-khomich@mail.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru,
vg_ralchenko@mail.ru

The paramagnetic hysteresis was observed in the electron spin resonance (ESR) spectra of the polycrystalline CVD (chemical vapor deposition) diamonds irradiated with fast neutrons and annealed in vacuum at 1080 and 1250 °C, which indicate the ordering of uncompensated electron spin agglomerations. The effect is explained by the formation of local agglomeration of hydrogen-containing paramagnetic centers in the bulk of diamond crystallites due to neutrons knocking out hydrogen atoms, which are located at the intercrystalline boundaries in unirradiated CVD diamonds, to the bulk of the crystallites. An anomalous redistribution of the ESR spectral line intensity from the center to the wings was observed with an increase in the neutron fluence and annealing temperature of diamond. The presence of superparamagnetism in irradiated with neutrons polycrystalline diamonds opens up new possibilities in the search for completely carbon magnetic materials with Curie point above the room temperature.

Keywords: CVD diamond; irradiation with neutrons; uncompensated electron spins; electron spin resonance; superparamagnetism; IR absorption; defects; hydrogen.

Введение

Существование углеродных структур, в которых реализуется спонтанное упорядочение нескомпенсированных электронных спинов без внешнего магнитного поля, предсказано более 50 лет назад [1]. Возможность ферромагнитного состояния у полностью углеродных материалов с равными долями sp^3 - и sp^2 -углерода теоретически предсказана в работе [2]. Экспериментальное обнаружение ферромагнетизма в полимеризованных фуллере-нах [3] и графите, облученном протонами [4], сти-

мулировало исследования магнитных свойств алмазов для применения в биомедицине и углеродной спинтронике.

Ранее в спектрах электронного спинового резонанса (ЭСР) природных и CVD алмазов, имплантированных ионами изотопов водорода и отожженных в вакууме при температурах в диапазоне от 1100 до 1250 °C, был обнаружен парамагнитный гистерезис [5, 6], свидетельствующий о формировании скоплений (ассоциатов) нескомпенсированных электронных спинов [7].

Цель работы – изучение облученных быстрыми реакторными нейтронами и отожженных в вакууме поликристаллических CVD алмазных пленок с целью проверки гипотезы об ответственности скоплений водородсодержащих радиационных дефектов за проявление суперпарамагнетизма в алмазах.

Методика эксперимента

Поликристаллические пленки CVD алмаза толщиной более 500 μm были выращены на кремниевой подложке из смеси метана и водорода с использованием СВЧ-системы с плазменным усилением ASTeX-PDS19 (5 kW, 2.45 GHz). Средние размеры кристаллитов алмаза в CVD алмазных пленках составляют 50–70 μm . Свободные пленки CVD-алмаза получены травлением кремниевой подложки, лазерной резкой образцов $5 \times 3 \times 0.48 \text{ mm}^3$, полировкой до оптического качества и облучением в ядерном реакторе ИВВ-2М [8] потоком быстрых нейтронов $\approx 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ флюенсами $\Phi = 3 \cdot 10^{18}$, $2 \cdot 10^{19}$ и $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ при температурах $325 \pm 10 \text{ K}$. После облучения образцы отжигались в печи с графитовыми стенками в вакууме 10^{-5} Torr в течение 60 min при каждой фиксированной температуре. Для того чтобы удалить графит, который мог образоваться на внешних поверхностях образцов после термообработки, они трарились в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при температуре $\approx 180^\circ\text{C}$.

Спектры ЭСР регистрировались на спектрометре “RadioPAN SE/X-2543” с резонатором H_{102} в X-диапазоне (9.3 GHz) с частотой 100 kHz и амплитудой 0.1 mT модуляции постоянного магнитного поля. Измерения спектров ИК поглощения проводились на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 100 в диапазоне длин волн 25–1.3 μm .

Результаты и их обсуждение

Спектры ЭСР трех образцов алмаза, облученных нейтронами флюенсами $\Phi = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (образец #1; температура отжига 1100°C ; рис. 1(a)) и $\Phi = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ [температуры отжига 1080°C (образец #2) и 1250°C (образец #3; рис. 1(b))] измерялись при комнатной температуре. Указано сканирование магнитного поля в прямом и обратном направлениях (со скоростью 5 mT/min); стандартная скорость регистрации 1 mT/min. Показаны значения ширины линии ЭСР от пика до пика δB_{pp} и сдвиг центра линии δB_{res} в низкополевую область при обратном сканировании магнитной индукции B .

Из сопоставления рис. 1(a) и (b) видно, что имеет место перераспределение интенсивности Y' линии ЭСР из центра в крылья при увеличении флюенса нейтронов и температуры отжига. Переход от лоренцевой формы линии (взаимодействие парамагнитных центров с близкими временами релаксации) к суперлоренцевой форме линии (взаимодействие парамагнитных центров с сильно различающимися временами релаксации) впервые отмечен [9] при исследовании ЭСР каменных углей.

Проявление гистерезиса сигнала ЭСР при сканировании магнитного поля в прямом и обратном направлениях в целом совпадало с наблюдавшимся в [5, 6] парамагнитным гистерезисом.

В работе [10] установлено, что в облученных быстрыми реакторными нейтронами поликристал-

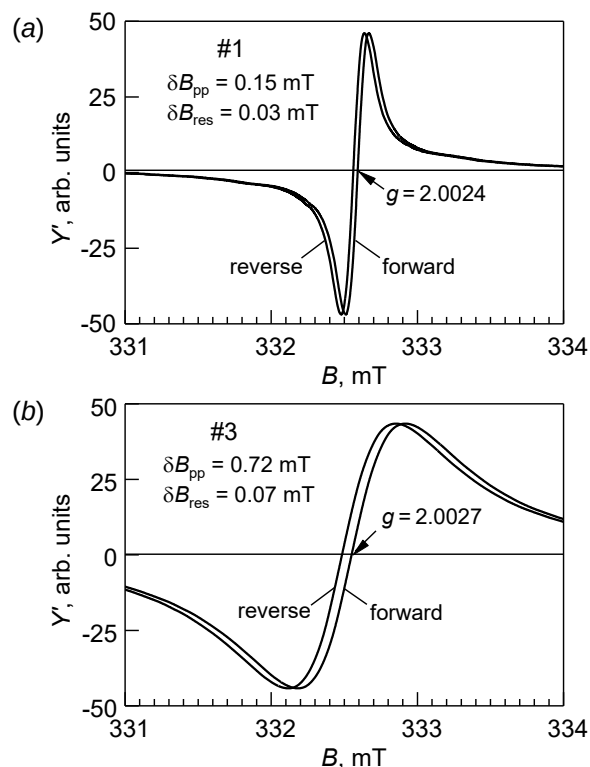


Рис. 1. Сигнал ЭСР образцов #1 (a) и #3 (b) при прямом и обратном сканировании постоянного магнитного поля B

Fig. 1. ESR signal of sample #1 (a) and #3 (b) at forward and reverse scanning of constant magnetic field B

лических CVD алмазах нейтроны выбивают атомы водорода из области межкристаллитных границ в объем кристаллитов. На рис. 2 представлены спектры ИК поглощения CVD алмазной пленки до облучения (1) и облученной (2) нейтронами флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ после отжига при 1285°C . Рассчитанная по методике [11] концентрация связанного водорода снизилась с $4.3 \cdot 10^{19}$ до $3.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, то есть примерно 15% водорода оказались смещены в

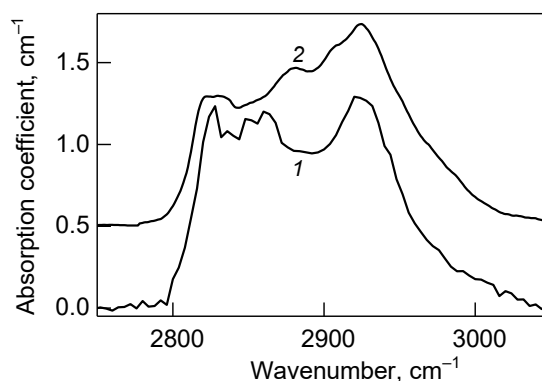


Рис. 2. Спектры ИК поглощения CVD алмаза в области валентных колебаний CH_x -групп: 1 – исходного, 2 – облученного нейтронами флюенсом $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ после отжига при 1285°C в вакууме. (Для наглядности спектр 2 смещен вверх на 0.5 cm^{-1} .)

Fig. 2. IR absorption spectra of CVD diamond in the region of stretching vibrations of the CH_x groups: 1 – virgin and 2 – irradiated with neutrons with fluence $\Phi = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ after annealing at 1285°C in vacuum. (For clarity, the spectrum 2 is shifted upward by 0.5 cm^{-1} .)

объем кристаллитов, а часть остального водорода изменила свое ближайшее окружение, что отразилось в изменении спектральной формы полосы колебаний CH_x -групп (рис. 2).

Мы считаем, что в результате облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига в CVD алмазах могли сформироваться такие же скопления водородсодержащих парамагнитных центров, которые образовывались в алмазах, имплантированных ионами водорода и дейтерия [5, 6] и являлись ответственным за наблюдавшийся гистерезис сигналов ЭСР. Такая интерпретация результатов экспериментов согласуется с уже имеющимися данными. Так, в [12] в измерениях на SQUID магнитометре у облученных пучками протонов особо чистых CVD алмазов установлено наличие высокотемпературных магнитных свойств. В [13] ферромагнетизм обнаружен в имплантированных азотом нанокристаллических алмазных пленках, содержащих до 1–2 at.% водорода на межкристаллитных границах.

Заключение

Обнаружено, что облучение поликристаллических CVD алмазных пленок большими флюенсами быстрых реакторных нейтронов за счет генерации высокой концентрации собственных дефектов в кристаллитах, а также выбивания атомов водорода из межкристаллитных границ в объем кристаллитов в сочетании с высокотемпературным отжигом в вакууме обеспечивает создание суперпарамагнитных скоплений нескомпенсированных спинов, обуславливающих появление парамагнитного гистерезиса при реверсной регистрации спектра ЭСР.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф19PM-054) и РФФИ (грант № 19-52-04008).

Библиографические ссылки

1. McConnell H.M. Ferromagnetism in solid free radicals. *Journal of Chemical Physics* 1963; 39(7): 1910.
2. Ovchinnikov A.A., Shamovsky I.L. The structure of the ferromagnetic phase of carbon. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 1991; 251: 133–140.
3. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур. *Физика и техника полупроводников* 2004; 38(6): 641–664.
4. Esquinazi P., Setzer A., Höhne R., Semmelhack C., Kopelevich Y., Spemann D. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Physical Review B* 2002; 66(2): 024429(10pp.).
5. Хомич А.В., Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Мунхцэцэг С. Оптические и парамагнитные свойства имплантированных водородом природных алмазов. *Журнал прикладной спектроскопии* 2007; 74(4): 485–490.
6. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Хомич А.А., Дравин В.А. и др. Оптические и парамагнитные свойства поликристаллических CVD-алмазов, имплантированных ионами дейтерия. *Журнал прикладной спектроскопии* 2012; 79(4): 615–624.
7. Поклонская О.Н. Парамагнетизм облученного нейтронами поликристаллического CVD-алмаза. *Доклады национальной академии наук Беларуси* 2013; 57(5): 49–54.
8. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponomov Yu.S., Ralchenko V.G., et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).

9. Стельмах В.Ф., Стригуцкий Л.В. Особенности ЭПР-спектроскопии системы центров с различными временами релаксации. *Журнал прикладной спектроскопии* 1998; 65(2): 224–229.
10. Khomich A.A., Dzeraviah A.N., Poklonskaya O.N., Khomich A.V., Khmel'nitsky R.A., Poklonski N.A. et al. Effect of neutron irradiation on the hydrogen state in CVD diamond films. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1135: 012019(6pp.).
11. Erz R., Dötter W., Jung K., Ehrhardt H. Investigation of boron and hydrogen concentrations in *p*-type diamond films by infrared spectroscopy. *Diamond and Related Materials* 1995; 4(4): 469–472.
12. Makgato T.N., Sideras-Haddad E., Ramos M.A., García-Hernández M., Climent-Font A., Zucchiatti A. et al. Magnetic properties of point defects in proton irradiated diamond. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2016; 413: 76–80.
13. Remes Z., Sun S.-J., Varga M., Chou H., Hsu H.-S., Kromka A. et al. Ferromagnetism appears in nitrogen implanted nanocrystalline diamond films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015; 394: 477–480.

References

1. McConnell H.M. Ferromagnetism in solid free radicals. *Journal of Chemical Physics*. 1963; 39(7): 1910.
2. Ovchinnikov A.A., Shamovsky I.L. The structure of the ferromagnetic phase of carbon. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 1991; 251: 133–140.
3. Makarova T.L. Magnetic properties of carbon structures. *Semiconductors*. 2004; 38(6): 615–638.
4. Esquinazi P., Setzer A., Höhne R., Semmelhack C., Kopelevich Y., Spemann D. et al. Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Physical Review B* 2002; 66(2): 024429(10pp.).
5. Khomich A.V., Poklonskii N.A., Lapchuk N.M., Khmel'nitskii R.A., Dravin V.A., Munkhtsetseg S. Optical and paramagnetic properties of natural diamonds implanted with hydrogen ions. *Journal of Applied Spectroscopy* 2007; 74(4): 537–543.
6. Khomich A.V., Khmel'nitsky R.A., Poklonski N.A., Lapchuk N.M., Khomich A.A., Dravin V.A. et al. Optical and paramagnetic properties of polycrystalline CVD-diamonds implanted with deuterium ions. *Journal of Applied Spectroscopy* 2012; 79(4): 600–609.
7. Poklonskaya O.N. Paramagnetism of CVD diamonds irradiated with neutrons. *Doklady natsional'noy akademii nauk Belarusi* 2013; 57(5): 49–54. (In Russian).
8. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponomov Yu.S., Ralchenko V.G., et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
9. Stelmakh V.F., Strigutskii L.V. Special features of the EPR spectroscopy of a system of centers with different relaxation times. *Journal of Applied Spectroscopy* 1998; 65(2): 232–237.
10. Khomich A.A., Dzeraviah A.N., Poklonskaya O.N., Khomich A.V., Khmel'nitsky R.A., Poklonski N.A. et al. Effect of neutron irradiation on the hydrogen state in CVD diamond films. *Journal of Physics: Conference Series* 2018; 1135: 012019(6pp.).
11. Erz R., Dötter W., Jung K., Ehrhardt H. Investigation of boron and hydrogen concentrations in *p*-type diamond films by infrared spectroscopy. *Diamond and Related Materials* 1995; 4(4): 469–472.
12. Makgato T.N., Sideras-Haddad E., Ramos M.A., García-Hernández M., Climent-Font A., Zucchiatti A. et al. Magnetic properties of point defects in proton irradiated diamond. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2016; 413: 76–80.
13. Remes Z., Sun S.-J., Varga M., Chou H., Hsu H.-S., Kromka A. et al. Ferromagnetism appears in nitrogen implanted nanocrystalline diamond films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2015; 394: 477–480.