

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ МИКРОПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

И.И. Азарко¹⁾, О.В. Игнатенко²⁾, И.А. Карпович¹⁾, В.А. Комар²⁾, В.Б. Оджаев¹⁾, Н.А. Шемпель²⁾
¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030, Минск, Беларусь
²⁾ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", ул. П. Бровки, 17, Минск 220072, Беларусь

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы микрокристаллические порошки кубического нитрида бора, синтезированные с использованием оксидного растворителя. Установлены особенности дефектообразования в образцах в зависимости от содержания реакционной добавки в шихте, структурного совершенства кристаллов и последующего радиационного воздействия. Показано, что концентрация парамагнитных центров в кристаллах кубического нитрида бора после облучения электронами не изменяется независимо от способов их формирования.

Введение

Для материаловедения в настоящее время большой интерес представляет синтез моно- и поликристаллических сверхтвердых материалов. Поэтому в работе будут исследованы особенности трансформации парамагнитной системы и структуры микропорошков кубического нитрида бора в зависимости от состава реакционной шихты и способов предварительной обработки, условий синтеза и последующего электронного облучения образцов.

Методика

В настоящей работе была продолжена серия экспериментов с микропорошками кубического нитрида бора, полученных при использовании в качестве растворителя сложной оксидной системы: MgO 3 масс.%, Fe₂O₃ 1 масс.%, Al₂O₃ 3 масс.%, SiO₂ 54 масс.%, CaO 39 масс.% [1]. Причем растворитель готовился тремя способами: 1) смесь оксидов механически перемешивалась, затем высушивалась при температуре 150 °С; 2) смесь оксидов спекалась при температуре 800°С в течение часа и после измельчалась; 3) смесь готовилась из гидроксидов с последующим прокаливанием при температуре 800°С в течение часа и измельчалась. Для каждой системы синтеза из полученных образцов были выделены монокристаллические порошки с размером менее 10 мкм и сростки с размером более 10 мкм.

Для облучения образцов использовалась установка ЭЛУ-4. Определение концентрации парамагнитных центров проводилось на спектрометре "Varian E112".

Результаты

Ранее [2] было показано, что облучение в горизонтальном канале реактора ИБР-2 нейтронами с отношением плотности потока быстрых к тепловым равным 3,34, вызывает увеличение в 2 раза концентрации парамагнитных центров в микропорошках cBN, синтезированных в каталитической системе с дополнительным введением боросодержащей добавки. Отличительным признаком образцов кубического нитрида бора, синтезированных в каталитической системе с избытком бора, является наличие в спектрах ЭПР при комнатной температуре измерения как широкого сигнала с величиной g-фактора близкой к 2,005, так и узкого сигнала со значением g-фактора,

характерным для свободного электрона. В нашем случае на спектрах ЭПР исследованных образцов наблюдается вышеуказанный сигнал при понижении температуры измерения до 77 К. Концентрация парамагнитных центров, ответственных за данный сигнал, растет, как видно на рис. 1, для микропорошков изомонокристаллов или их сростков, полученных с введением большего количества добавки. Причем после прогрева образцов при 150 °С наблюдается тенденция к снижению как величины g-фактора, так и ширины линии, не зависимо от процентного содержания оксидного растворителя в шихте. При повышении температуры измерения от 300 К до 450-473 К интенсивность широких сигналов уменьшается в близком соответствии с законом Кюри при сохранении формы и ширины линии и на спектрах микропорошков выявляется сигнал с g-фактором равным 2,0012±0,0005, с формой линии описываемой уравнением Лоренца. При увеличении температуры измерения наблюдается нелинейный рост его интенсивности и уменьшение ширины линии. Динамическое же сужение сигнала ЭПР может возникнуть, если температура достаточно высока для миграции атомов из одного узла решетки (или междоузлия) в другой посредством диффузионного механизма.

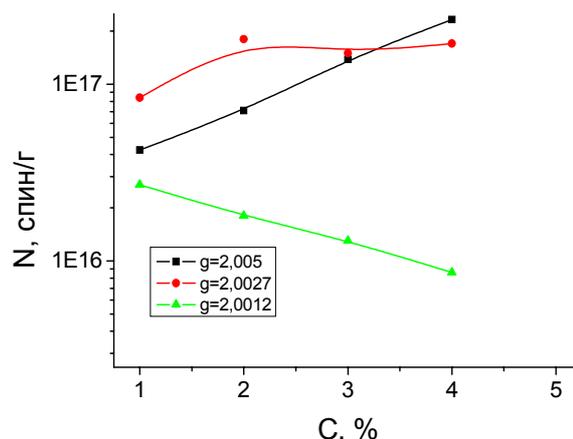


Рис. 1 Зависимость концентрации ПЦ в исходных образцах cBN, синтезированных с различным содержанием растворителя

На рис. 2 представлена зависимость концентрации ПЦ, ответственных за высокотемпературные дефекты в монокристаллических порошках с размером зерна менее 10 мкм от времени синтеза. Прослеживается тенденция к падению их содержания в кристаллах, сформированных за более длительный отрезок времени.

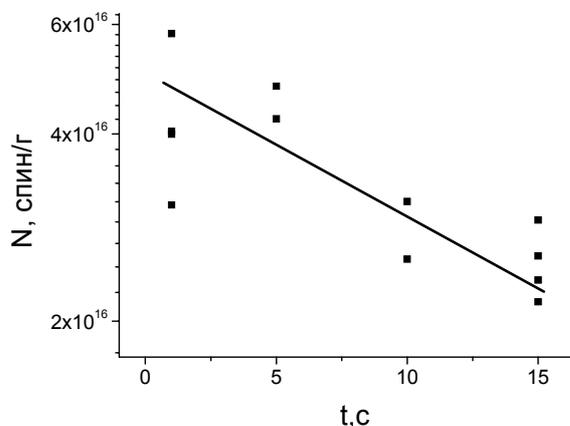


Рис. 2. Зависимость концентрации высокоэнергетических ПЦ ($T = 423$ К) в кристаллах от времени синтеза

В данной работе были также проведены измерения интенсивности и ширины линии сигналов ЭПР, наблюдавшихся в образцах сВН полученных из монокристаллов и их сростков до и после электронного воздействия. Из экспериментальных данных следует, что облучение электронами с энергией 4 МэВ дозой до $5 \cdot 10^{16}$ микропорошков нитрида бора не приводит к изменению параметров спектров ЭПР образцов.

Заключение

Различное содержание точечных дефектов в кристаллах зависит в первую очередь от условий

синтеза. Во время периодов роста и растворения кристаллов в их поверхностных слоях образуются вакансии и собственные междоузельные атомы. Эти дефекты могут замещать и смещать узельные примесные атомы. Аналогичные процессы имеют место и при радиационном воздействии на кристаллы, выделяемая при этом мощность в локальном сегменте в ряде случаев эквивалентна тепловой энергии, затраченной при формировании кристаллов.

Для кристаллов нитрида бора с повышенным содержанием дефектов азотной природы выявление с ростом температуры измерений одиночного сигнала с $g = 2,0012$, является характерным признаком [3]. Уменьшение числа атомов азота, находящихся в междоузельном положении, в результате нейтронного облучения [2], введение в реакцию шихту дополнительного бора, а также увеличение времени синтеза повышает вероятность аннигиляции азотсодержащих дефектов, ответственных за сигнал с $g = 2,0012$. Сильное уширение резонансной линии, регистрируемое при температуре жидкого азота можно объяснить присутствием в кристаллической решетке локальных напряжений, вызванных протяженными структурными дефектами и колебаниями решетки.

Список литературы

1. Azarko I.I., Ignatenko O.V., Kozlova E.I., Odzhaev V.B., Shempel N.A., Yankovski O.N. // 7 Int. conf. NEET 2011, 23-26 June 2011. Zakopane, Poland. – 2011. – P. 101.
2. Азарко И.И., Карпович И.А., Козлова Е.И., Янковский О.Н., Игнатенко О., Дутов А.Г., Шипило В.Б. // Взаимод. излучений с тв. телом: Матер. V междунар. конф., Минск, 6–9 окт. 2003. — Мн.: Технопринт, 2003. — С. 90-92.
3. Шипило В.Б., Игнатенко О. В., Азарко И. И., Шемпель Н. А., Лебедев С. А. // Неорганические материалы –2008. – Т. 44. – 4. - С. 469-473.

EPR INVESTIGATIONS OF ELECTRON IRRADIATED CUBIC BORON NITRIDE

I.I. Azarko ¹⁾, O.V. Ignatenko ²⁾, I.A. Karpovich ¹⁾,
V.A. Komar ²⁾, V.B. Odzhaev ¹⁾, N.A. Shempel ²⁾

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, 220030, Belarus

²⁾ SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus», Minsk, Belarus

The method of an electron paramagnetic resonance investigates concentration of the paramagnetic centers of samples microcrystals of cubic boron nitride after an irradiation by electrons. Representations model of the paramagnetic centers responsible for a signal with $g = 2,0015$ are considered.