

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ КРИСТАЛЛАХ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА, ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Н. А. Поклонский, Т. М. Лапчук, Н. М. Лапчук,  
А. Н. Олешкевич, О. Н. Поклонская

*Белорусский государственный университет, lapchuk@bsu.by*

Исследованы методом электронного парамагнитного резонанса облученные нейтронами кристаллы природного алмаза, отожженные в интервале температур (400–1000) °С при давлениях 3,5 ГПа, 7 ГПа и 9 ГПа. Обнаружено, что при температуре отжига 1000 °С и давлениях 3,5 ГПа и 7 ГПа происходит фазовый переход аморфизованного алмаза (изменение относительной плотности 20 %) с  $g = 2,0027$  в новую проводящую в СВЧ-диапазоне углеродную фазу с  $g = 2,0011$  (3,5 ГПа) и с  $g = 2,0017$  (7 ГПа)

### ВВЕДЕНИЕ

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 [1].

Ранее методом ЭПР исследовались три группы облученных нейтронами кристаллов алмаза с различной относительной плотностью: 20 %, 33 % и 40 % [2]. 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 [3].

Целью данной работы является установление влияния режимов отжига облученных нейтронами алмазов на их парамагнитные свойства.

### ОБРАЗЦЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Облучение кристаллов природного алмаза типа  $IIa$  (чистые беспримесные алмазы) нейтронами с  $E \geq 0,5$  МэВ и дозой  $8,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  проводилось в течение  $1,82 \cdot 10^7$  с в Институте Атомной Энергии им. И. В. Курчатова РАН.

Для исследования методом ЭПР были выбраны образцы с изменением относительной плотности 20 %, отожженные при температурах (400–1000) °С и при давлениях 3,5 ГПа, 7 ГПа и 9 ГПа. (Условия отжига при разных давлениях приведены в работе [3].)

Спектры ЭПР для одной группы образцов, отожженных при давлении 7 ГПа при температурах 400 и 1000 °С, приведены на рисунке 1. Природа данного центра обусловлена неспаренным электроном, локализованным на оборванной углеродной связи (оборванные С-С связи) в кристаллической решетке алмаза.

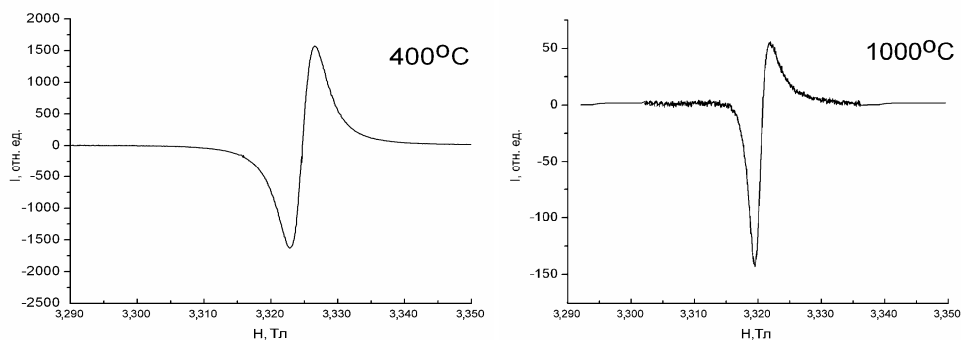


Рис. 1. Спектры ЭПР нейтронно-облученных кристаллических зерен алмаза, отожженных при давлении 7 ГПа при температурах 400 и 1000 °С (спектры приведены к одному усилению)

### ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследовались зависимости основных параметров спектров ЭПР алмаза, облученного нейтронами, с изменением относительной плотности 20 % от температуры отжига при различных давлениях. В работе [3] отмечается, что в процессе облучения нейтронами кристаллических зерен алмаза на их поверхности отжигаются дефекты, препятствующие расширению. Такими дефектами, сжимающими решетку, являются вакансии. Расширяют решетку алмаза междоузельные атомы, входящие в состав пар Френкеля.

На рисунке 2 показана зависимость амплитуды сигнала ЭПР от температуры отжига при давлении 7 ГПа. Как видно из рисунка, амплитуда сигнала в процессе отжига уменьшилась почти в 10 раз, что 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 запариваются.

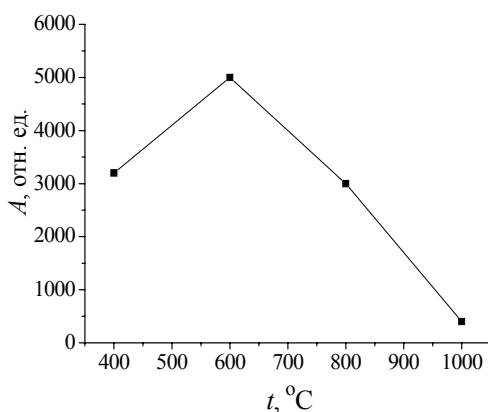


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР нейтронно-облученных кристаллических зерен природного алмаза (изменение относительной плотности 20 %) от температуры отжига при давлении 7 ГПа

При этом природа парамагнетизма регистрируемой системы дефектов остается одинаковой до определенного момента отжига. При температуре 1000 °С 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 существен-

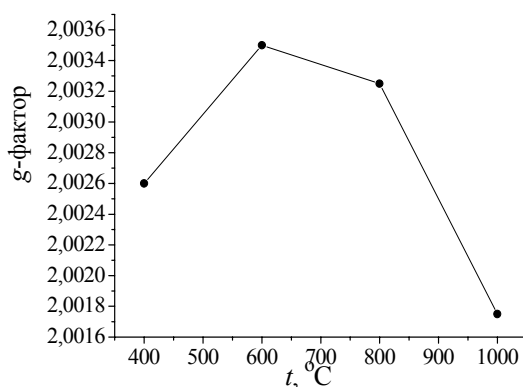


Рис. 3. Изменение фактора спектроскопического расщепления  $g$  в зависимости от температуры отжига при давлении 7 ГПа для нейтронно-облученных кристаллических зерен алмаза

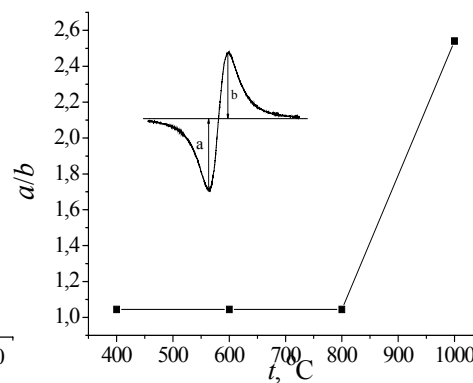


Рис. 4. Изменение показателя асимметрии ( $a/b$ ) в зависимости от температуры отжига при давлении 7 ГПа для нейтронно-облученных кристаллических зерен алмаза

но. Как видно из рисунка 3 при давлении 7 ГПа  $g$ -фактор изменяется от 2,0035 ( $T = 600$  °C) до 2,0017 ( $T = 1000$  °C). При давлении 9 ГПа и  $T = 1000$  °C переход в новое фазовое состояние не происходит (возможно, при таком давлении необходимы более высокие температуры). Наблюдаемый при  $T = 1000$  °C и давлении 9 ГПа сигнал ЭПР представляет собой синглетную симметричную линию с  $g = 2,0026$  и шириной 0,29 мТл.

Измерение показателя асимметрии линии ЭПР (отношение низкополевой части спектра к высокополевой) показало, что при температуре 1000 °C и давлении 7 ГПа сигнал стал сильно асимметричным, соотношение высот двух частей линии равно 2,6, а при давлении 3,5 ГПа этот показатель равен 4,4, т. е. сигнал ЭПР приобрел форму Дайсона (рис. 4).

Регистрация таких линий свидетельствует о том, что образовавшаяся новая углеродная фаза в нейтронно-облученных кристаллах алмаза при температуре отжига 1000 °C и давлении 7 ГПа обладает высокой проводимостью в СВЧ-диапазоне. Известно, что алмаз обладает высоким электрическим сопротивлением. В то же время графит и аморфный углерод относительно электропроводящие. Поэтому переходная фаза от кристаллического алмаза к его аморфной модификации, создаваемая в данном случае облучением нейтронами и отжигом при определенных температуре и давлении, обладает электрическими свойствами. Такие переходные (от алмаза к графиту) свойства уже наблюдались в полученных разными способами углеродных пленках, а также при облучении алмаза ионами углерода [4].

Необходимо отметить, что аналогичный сигнал с такими же параметрами и формой наблюдался нами: 1) в не отожженных кристаллических зернах нейтронно-облученного алмаза с изменением относительной плотности 40 % [5]; 2) в антрацитах высшей степени метаморфизма Кузбасского бассейна [6].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нейтронно-облученных кристаллах природного алмаза методом ЭПР обнаружено, что при температуре отжига 1000 °C и давлениях 3,5 ГПа и 7 ГПа происходит

фазовый переход аморфизованного алмаза (изменение относительной плотности 20 %) с  $g = 2,0027$  в новую проводящую в СВЧ-диапазоне углеродную фазу с  $g = 2,0011$  (3,5 ГПа) и с  $g = 2,0017$  (7 ГПа). Отжиг нейтронно-облученных кристаллов алмазов с изменением относительной плотности 20 % в диапазоне температур (400–1000) °С при давлении 9 ГПа не приводит к образованию вышеуказанной углеродной фазы в алмазе, а частично восстанавливает нарушенную нейтронами область кристалла.

Из сопоставления с ранее полученными результатами исследований антрацитов следует вывод о возможности определения условий формирования углей высокой степени метаморфизма. Такой класс углей может быть сформирован в условиях высоких давлений более 3,5 ГПа при температурах выше 800 °С.

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ № Т09МН-004.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаенко, В. А. Расширение кристаллической решетки и спектр ЭПР мелкозернистого облученного алмаза / В. А. Николаенко, В. И. Непша, Ю. А. Клюев // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. №4. С. 1198.
2. Poklonski, N. A. Nanostructuring of crystalline grains of natural diamond Using Ionizing Radiation / N. A. Poklonski [et al.] // Semiconductors. 2005. V. 39. № 8. P. 894.
3. 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.
4. Hauser, J. J. Hopping conductivity in C-implanted amorphous diamond or how to ruin a perfectly good diamond / J. J. Hauser, J. R. Patel // Sol. St. Comm. 1976. V. 18. № 7. P. 789.
5. Поклонский, Н. А., Наноструктурирование кристаллических зерен природного алмаза ионизирующим излучением / Н. А. Поклонский [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. № 8. С. 931.
6. 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.