

# Наноструктурирование кристаллических зерен природного алмаза ионизирующим излучением

© Н.А. Поклонский<sup>¶</sup>, Т.М. Лапчук, Н.И. Горбачук, В.А. Николаенко\*, И.В. Бачучин\*

Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Белоруссия

\* Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

(Получена 27 декабря 2004 г. Принята к печати 12 января 2005 г.)

Исследованы кристаллические зерна природного алмаза типа *IIa* (средняя масса зерна  $\sim 1$  мг), облученные в атомном реакторе флюенсом  $\sim 10^{21}$  см $^{-2}$  нейтронов. Облучение приводит к уменьшению макроскопической плотности зерна на 40%. Впервые зарегистрирован квадратурный сигнал электронного парамагнитного резонанса с *g*-фактором 2.00006 и временем парамагнитной релаксации  $> 10^{-5}$  с. Возможной причиной появления этого сигнала в облученном алмазе являются метастабильные нескомпенсированные электронные спины, находящиеся на внутренней поверхности нанопор. Подобный сигнал наблюдается и в порошке фуллерита *C<sub>60</sub>*. Результаты спектроскопии электронного парамагнитного резонанса облученных алмазов согласуются с данными спектроскопии комбинационного рассеяния света (появление аномально широкой полосы с максимумом при 950 см $^{-1}$  вместо узкой одиночной линии 1332 см $^{-1}$  в исходном образце) и электронной микроскопии (появление наноструктурированности). Установлено, что наноструктурирование алмаза под воздействием ионизирующего излучения приводит к появлению электропроводности на постоянном токе с энергией активации 0.17 эВ в диапазоне температур 30–300°С.

## 1. Введение

Алмаз является перспективным материалом электронной техники, использование которого сдерживается отсутствием приемлемых технологий его легирования для формирования слоев *n*-типа электропроводности (см., например, [1,2]). Поэтому актуальным является поиск способов управления электрофизическими свойствами алмаза без изменения его химического состава. Согласно [3], для различных аморфных материалов характерна пространственная наноструктурированность (неоднородность в нанометровом масштабе), т.е. присущая кристаллам периодичность в расположении атомов сохраняется только в пределах нескольких координационных сфер. Нанонеоднородности являются не одиночными образованиями, а фрагментами, из которых целиком построены аморфные материалы, а также стекла. Это позволяет рассматривать ионизирующее излучение, приводящее к разупорядочению кристаллов (а при определенных условиях и к упорядочению [4]), в качестве метода создания новых наноструктурированных материалов и приборных структур на основе алмаза. Цель настоящей работы — изучение свойств кристаллических зерен алмаза, облученных большими флюенсами ионизирующего излучения в атомном реакторе.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Исследовались монокристаллические зерна природного алмаза типа *IIa* (средняя масса зерна — 1 мг). Облучение образцов проводилось в атомном реакторе

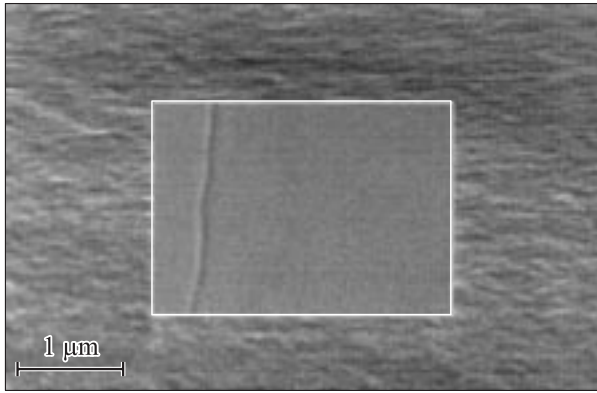
Российского научного центра „Курчатовский институт“. Флюенс нейтронов измерялся детекторами активации из  $^{54}\text{Fe}$  [5]. Контроль температуры облучения осуществлялся по методу изохронного отжига алмаза или карбида кремния [6]. Температура образцов в ходе облучения выдерживалась около 100°С.

Расширение алмаза определялось по радиационному изменению его плотности  $|\Delta\rho/\rho_0|$ , где  $\rho_0 = 3.55$  г/см $^3$  — плотность необлученного алмаза,  $\Delta\rho = \rho - \rho_0 < 0$  — уменьшение плотности (расширение) вследствие облучения. Для измерения  $|\Delta\rho/\rho_0|$  использовался метод термоградиентной трубки [7]; погрешность определения  $|\Delta\rho/\rho_0|$  составила 1%. В работе исследовались исходные и облученные флюенсом  $\sim 10^{21}$  см $^{-2}$  нейтронов зерна алмаза с радиационным расширением  $|\Delta\rho/\rho_0| \approx 40\%$ .

2. Электронно-микроскопическое изображение скола облученного алмаза, полученное с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP (энергия электронов 20 кэВ, ток через образец 20 пА) приведено на рис. 1. На вставке, в центре — скол необлученного алмаза. Изменение морфологии скола (появление „шагреновости“) свидетельствует о радиационно-стимулированном изменении структуры алмаза в нанометровом масштабе.

3. Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) алмаза проводились в резонаторе *H<sub>102</sub>* на частоте 9.3 ГГц сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения мощностью до 70 мВт. Поляризуемое магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц. Регистрация спектров ЭПР проводилась при комнатной температуре. В исходных (необлученных) зернах алмаза сигналы ЭПР не наблюдались. В облученных образцах наблюдались (рис. 2, *a*) как синфазный сигнал (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР на входе синхронного

<sup>¶</sup> E-mail: poklonski@bsu.by

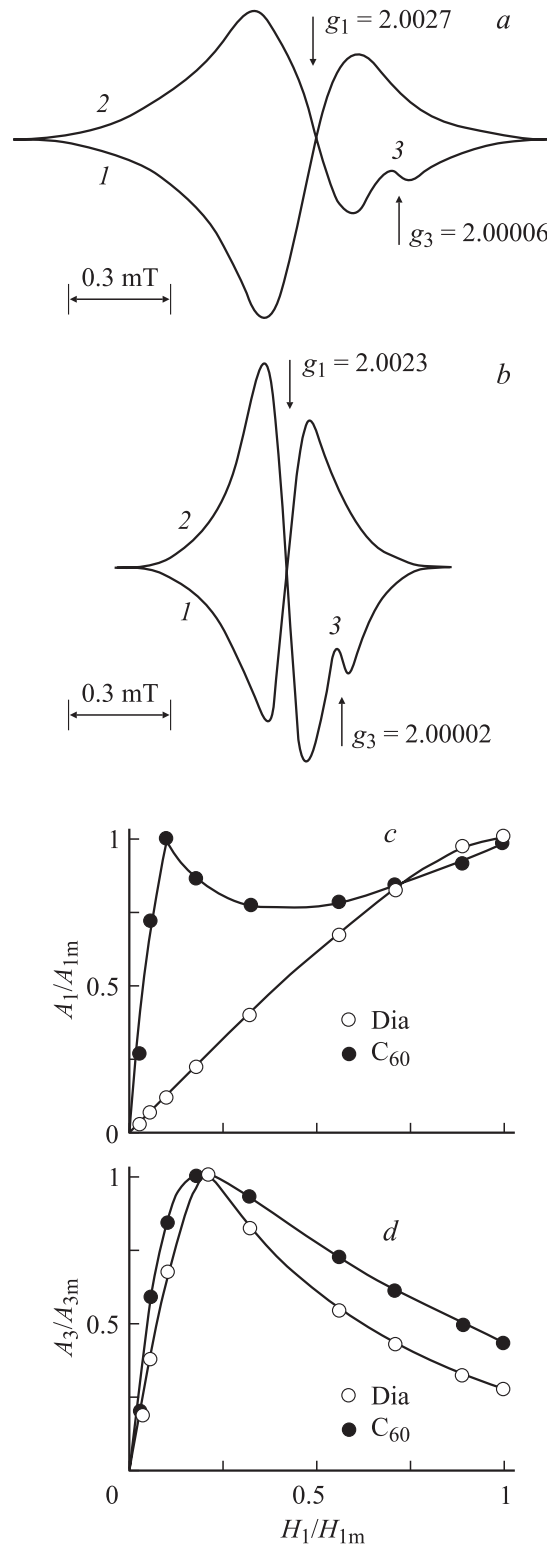


**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение скола алмаза, облученного в атомном реакторе флюенсом нейтронов  $\sim 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ; на вставке в центре — скол исходного алмаза.

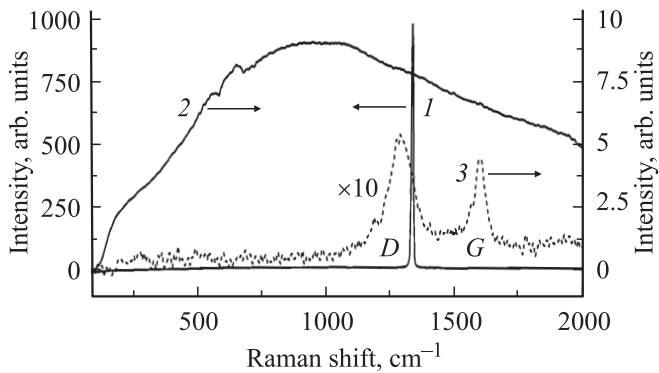
детектора совпадают,  $\varphi = 0^\circ$ ), так и квадратурный (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР отличаются на  $\varphi = 90^\circ$ ), свидетельствующие (согласно [8]) о наличии парамагнитных центров (ПЦ), для которых времена релаксации велики ( $> 10^{-5} \text{ с}$ ). Отметим, что на спектре ЭПР облученных алмазов при  $\varphi = 90^\circ$  впервые зарегистрирован сигнал 3, имеющий  $g$ -фактор 2.00006 и ширину  $\Delta B_3 = 0.06 \text{ мТ}$ .

При тех же условиях регистрации ЭПР нами исследовались высокочистые ( $> 99\%$ ) порошки фуллерита  $\text{C}_{60}$ , экстрагированные с помощью толуола из сажи, полученной при испарении графита в электрической дуге [9]. (Согласно [10], полученный таким же способом порошок фуллерита  $\text{C}_{60}$  состоит из кристаллических гранул размером  $\sim 1\text{--}5 \text{ мкм}$ ). В спектрах ЭПР порошка фуллерита на воздухе регистрировались (рис. 2, *b*) два типа линий: линия 1 в фазе ( $\varphi = 0^\circ$ ) с полем высокочастотной (100 кГц) модуляции поляризующего магнитного поля и линия 2 в квадратуре ( $\varphi = 90^\circ$ ). Ширина линии синфазного (1) сигнала равна  $\Delta B_1 = 0.125 \text{ мТ}$ ;  $g_1 = 2.00236$ . Одновременно с линией (2) наблюдался еще один сигнал (3) с  $g$ -фактором  $g_3 = 2.00002$  и шириной линии  $\Delta B_3 = 0.06 \text{ мТ}$  (рис. 2, *b*). Отметим, что линии ЭПР ( $g_1 = 2.0023$ ,  $g_3 = 2.000$ ) связывались с фуллереном  $\text{C}_{60}$  (см., например, [11]).

Для зерен облученного алмаза и порошка фуллерита  $\text{C}_{60}$  изучались зависимости амплитуд сигналов ЭПР от мощности СВЧ излучения. (Предварительно было установлено, что на ширину, интенсивность и  $g$ -фактор сигналов ЭПР вакуумирование образцов до  $10^{-2} \text{ Торр}$ , а также отжиг при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин на воздухе не оказывают влияния). На рис. 2, *c, d* приведены зависимости амплитуд  $A_1$  и  $A_3$  сигналов 1 и 3 облученного алмаза (рис. 2, *a*) и порошка фуллерита  $\text{C}_{60}$  (рис. 2, *b*) от напряженности  $H_1$  магнитной компоненты СВЧ поля в резонаторе  $H_{102}$ . Видно, что характеры насыщения ПЦ, ответственных за линии с  $g$ -факторами  $g_3 = 2.00006$  и  $g_3 = 2.00002$  для облученного в реакторе зерна природ-



**Рис. 2.** *a* — Спектры ЭПР образца ( $|\Delta\rho/\rho_0| \approx 40\%$ ) природного алмаза типа *IIa* массой 1 мг; *b* — ЭПР порошка фуллерита  $\text{C}_{60}$  массой 2 мг; 1 —  $\varphi = 0$ , 2, 3 —  $\varphi = 90^\circ$  (измерения при температуре  $T \approx 300 \text{ К}$  и  $H_1/H_{1m} = 0.5$ ); *c, d* — зависимости нормированных на максимальные значения  $A_{1m}$  и  $A_{3m}$  амплитуд  $A_1$  и  $A_3$  сигналов 1 и 3 алмаза (Dia) и порошка фуллерита  $\text{C}_{60}$  от величины напряженности  $H_1$  магнитной компоненты СВЧ поля; *c* — регистрация при  $\varphi = 0$ , *d* —  $\varphi = 90^\circ$ . (Значение  $H_{1m}$  соответствует СВЧ мощности 70 мВт).



**Рис. 3.** Спектры КРС (при температуре 80 К): 1 — исходный алмаз, 2 — алмаз после облучения, 3 — шунгит (содержание углерода 98 мас.%; интенсивность КРС увеличена в 10 раз).

ного алмаза и порошка фуллерита  $C_{60}$  соответственно, близки именно для квадратного сигнала (ср. рис. 2, c и 2, d).

Таким образом, и в облученном алмазе, и в порошке фуллерита  $C_{60}$  наблюдаются парамагнитные центры с большими ( $> 10^{-5}$  с) временами релаксации [12], близкими значениями  $g$ -факторов, ширин линий, а также сходными характерами зависимостей амплитуд сигналов 3 от величины напряженности  $H_1$  магнитной компоненты СВЧ поля. Возможной причиной появления линии 3 от ПЦ с большими временами релаксации ( $> 10^{-5}$  с) и в облученном алмазе, и в порошке фуллерита  $C_{60}$  являются нескомпенсированные электронные спины, находящиеся на внутренней поверхности нанопор [13] облученного алмаза и внутри углеродного каркаса отдельных молекул  $C_{60}$  (или пор в гранулах порошка фуллерита).

Аргументом в поддержку гипотезы о наличии нескомпенсированных электронных спинов на поверхности нанопор в облученных зернах алмаза является метастабильность только парамагнитных центров, обуславливающих линию 3 на рис. 2, a. При многократном (примерно 30 раз) прохождении через резонанс линия 3 исчезала как на спектрах образцов облученного алмаза, так и на спектрах ЭПР порошка фуллерита  $C_{60}$ . Это может быть обусловлено перестройкой спиновой системы, формирующей линию 3, при стимулированной измерениями ЭПР релаксации полей упругих напряжений [14] в облученном алмазе. В работе [15] продемонстрировано увеличение (в сотни раз) скорости подобной перестройки спиновой системы при измерении ЭПР в пористых структурах.

**4.** Комбинационное рассеяние света (КРС) в зернах алмаза возбуждалось Nd:YAG-лазером (длина волны  $\lambda = 1064$  нм, мощность излучения — от 30 до 500 мВт). Регистрация спектров КРС проводилась при температуре 80 К в геометрии рассеяния назад.

На рис. 3 представлены спектры КРС исходного (1) и облученного (2) алмазов, а также, для сравнения,

природного наноструктурного материала — шунгита (3). Как следует из рис. 3, изменение структуры алмаза вследствие облучения проявляется в появлении в КРС anomalously широкой полосы с максимумом при  $950\text{ см}^{-1}$  и исчезновении узкой одиночной линии  $1332\text{ см}^{-1}$ . Для углеродных наноструктурных материалов, содержащих кластеры графеновых слоев с  $sp^2$ -гибридизованными связями, характерно присутствие полос  $D$  и  $G$  в спектрах КРС (см., например, [16–18]). К таким материалам относятся шунгит (рис. 3, спектр 3), ультрадисперсные алмазы. Отметим, что следы природных фуллеренов  $C_{60}$  обнаружены в шунгите [19]. Полосы  $G$  и  $D$  в спектрах КРС нанопористого углерода, а также в спектрах аморфного гидрогенизированного углерода обычно не разделяются, и одна широкая полоса имеет максимум в интервале  $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Насколько нам известно, максимумы широких полос КРС этих материалов не находятся вблизи значения  $950\text{ см}^{-1}$ . Однако в спектрах КРС фуллеритов и углеродных нанотрубок наблюдается ряд полос [11,20] в диапазоне  $300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ . Поэтому вероятной причиной смещения максимума спектра 2 в окрестность  $950\text{ см}^{-1}$  является присутствие в объеме облученного алмаза наноструктур (или нанопор) с искривленными графеновыми плоскостями. Возможность образования дефектов с искривленными графеновыми плоскостями показана в [21].

**5.** Измерения электропроводности на постоянном токе выполнялись по стандартной методике. Электрические контакты к зернам алмаза наносили серебряной пастой. Зерна алмаза становились проводниками электричества только после облучения в реакторе. В диапазоне температур от 30 до  $300^\circ\text{C}$  энергия активации электропроводности алмазов (с расширением  $|\Delta\rho/\rho_0| \approx 40\%$ ) составляет  $0.17\text{ эВ}$ . Возможно, что эта термическая энергия активации электропроводности обусловлена проявлением прыжкового переноса электронов по собственным радиационным дефектам [22] вследствие „пленения“ ими уровня Ферми [23].

### 3. Заключение

Облучение зерен природного алмаза типа  $IIa$  в атомном реакторе флюенсом  $\sim 10^{21}\text{ см}^{-2}$  нейтронов приводит наряду с радиационным уменьшением плотности на 40% к изменению морфологии скола (появление неоднородности в нанометровом масштабе). Радиационная перестройка структуры зерен алмазов сопровождается: 1) появлением квадратного сигнала ЭПР ( $g_3 = 2.00006$ ) от метастабильных парамагнитных центров с временами парамагнитной релаксации  $> 10^{-5}$  с; 2) появлением в спектре КРС anomalously широкой полосы с максимумом при  $950\text{ см}^{-1}$  и исчезновением узкой одиночной линии  $1332\text{ см}^{-1}$ ; 3) переходом в электропроводящее состояние с энергией активации  $0.17\text{ эВ}$  проводимости на постоянном токе в диапазоне температур  $30\text{--}300^\circ\text{C}$ .

## Список литературы

- [1] С.К. Итон, Ю.Е. Евстеева, Дж.К. Энгус, А.Б. Эндерсон, Ю.В. Плесков. *Электрохимия*, **39** (2), 170 (2003).
- [2] В.С. Вавилов. *УФН*, **167** (1), 17 (1997).
- [3] В.К. Малиновский. *ФТТ*, **41** (5), 805 (1999).
- [4] И.П. Чернов, А.А. Мамонтов, П.А. Черданцев, Б.В. Чахлов. *Изв. вузов. Физика*, **37** (12), 58 (1994).
- [5] S.M. Zaritsky, P.A. Platonov, Yu.A. Nikolaev, B. Osmera, V. Valenta. In: *Reactor Dosimetry: Radiation Metrology and Assessment*, ASTM STP 1398 (American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2001) p. 53.
- [6] В.А. Николаенко, В.И. Карпухин. *Измерение температуры с помощью облученных материалов* (М., Энергоатомиздат, 1986).
- [7] М.Я. Кац. *Новые методы исследования минералов в гравитационном поле* (М., Наука, 1966).
- [8] J.R. Harbridge, G.A. Rinard, R.W. Quine, S.S. Eaton, G.R. Eaton. *J. Magn. Res.*, **156** (1), 41 (2002).
- [9] В.Д. Шиманович, А.И. Золотовский, И.П. Смягликов, С.М. Панковец. *ЖПС*, **68** (3), 393 (2001).
- [10] Э.М. Шпилевский. В сб.: *Алмазные пленки и пленки родственных материалов* (НИЦ ХФТИ, Харьков, Констаната, 2003) с. 242.
- [11] С.А. Reed, R.D. Bolskar. *Chem. Rev.*, **100** (3), 1075 (2000).
- [12] Н.А. Поклонский, Т.М. Лапчук, Н.М. Лапчук. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники*: Сб. тр. IV Межд. конф. С.-Петербург, 5–7 июля 2004 г. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб., 2004) с. 91.
- [13] Э.Л. Нагаев. *ЖЭТФ*, **100** (3(9)), 961 (1991).
- [14] Р.Б. Моргунов. *УФН*, **174** (2), 131 (2004).
- [15] Н.А. Поклонский, И.В. Потоцкий, Н.И. Горбачук. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники*: Сб. тр. IV Межд. конф., С.-Петербург, 5–7 июля 2004 г. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб., 2004) с. 151.
- [16] С.В. Холодкевич, В.И. Березкин, В.Ю. Давыдов. *ФТТ*, **41** (8), 1412 (1999).
- [17] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. *ФТТ*, **43** (1), 132 (2001).
- [18] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. *ФТТ*, **39** (6), 1125 (1997).
- [19] В.А. Резников, Ю.С. Полеховский. *Письма ЖТФ*, **26** (15), 94 (2000).
- [20] P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt, T.R. Anthony. *Phys. Rev. B*, **54** (2), 920 (1996).
- [21] М.И. Новгородова. *ДАН*, **367** (2), 241 (1999).
- [22] R. Coates, E.W.J. Mitchell. *Adv. Phys.*, **24** (5), 593 (1975).
- [23] V.N. Brudnyi, S.N. Grinyaev, V.E. Stepanov. *Physica B*, **212** (4), 429 (1995).

Редактор Л.В. Беляков

## Nanostructuring of crystalline grains of the natural diamond by ionizing radiation

N.A. Poklonski, T.M. Lapchuk, N.I. Gorbachuk, V.A. Nikolaenko\*, I.V. Bachuchin\*

Belarusian State University,  
220050 Minsk, Belarus

\* Russian Research Center „Kurchatov Institute“,  
123182 Moscow, Russia

**Abstract** The crystalline grains of natural IIa type diamond (average grain mass  $\sim 1$  mg) irradiated by neutron flux  $\sim 10^{21}$  cm $^{-2}$  in the nuclear reactor have been investigated. Irradiation leads to 40% decrease of grain macroscopic density. 90°-Out-of-phase ESR-signal with  $g$ -factor 2.00006 and paramagnetic relaxation time  $> 10^{-5}$  s is detected for the first time. The possible reason of this signal appearance in irradiated diamond are the metastable non-compensated spins located on the inner surface of nanopores. Similar signal is observed in the C $_{60}$  fullerene powder. ESR-spectroscopy results of irradiated diamonds are agreed with Raman scattering data (anomalously wide band with maximum at 950 cm $^{-1}$  as a result of radiation instead of narrow single line 1332 cm $^{-1}$  in non-treated sample) and electron microscopy data (appearance of nanostructuring). It is established, that nanostructuring of diamond by ionizing radiation leads to appearance of dc-electroconductivity with activation energy 0.17 eV in the temperature range 30–300°C.