

Д14-2003-220

А. Г. Дутов¹, В. А. Комар¹, В. Б. Шипило¹,
Н. В. Шипило¹, И. И. Азарко²,
М. В. Фронтасьева, С. С. Павлов

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И НЕЙТРОНОВ
СПЕКТРА ДЕЛЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ**

Направлено в журнал «Diamond and Related Materials»

¹Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, Минск

²Белорусский государственный университет, Минск

ВВЕДЕНИЕ

Проблема нахождения оптимальных методов улучшения структуры синтетических кристаллов алмаза может быть решена при комплексном рассмотрении процессов модификации условий синтеза и последующего облучения нейтронами спектра деления.

Благодаря активному воздействию первичных радиационных дефектов на микроуровне, нейтронное облучение способно эффективно формировать макроскопические свойства кристаллов алмаза. Ранее была обнаружена корреляция изменения степени прочности кристаллов синтетического алмаза и концентрации в них электрически активных дефектов после облучения небольшими флюенсами реакторных нейтронов [1]. Причем было высказано предположение о зависимости изменения ряда свойств кристаллов от содержания в них случайных примесей, в частности алюминия.

В дальнейшем исходя из научного и практического интереса эти исследования были продолжены при синтезе микрокристаллических порошков алмазов в более широких временных интервалах, а для высокоэнергетической обработки использовались нейтроны спектра деления импульсного реактора, более жесткие по энергии в сравнении с нейтронами реактора постоянной мощности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы алмазов получались методом спонтанного синтеза при давлении $P = 5,5$ ГПа и температуре $T = 1620$ К в Mn-Ni системе с добавкой 0,15 % меди. Источником углерода был графит марки ГМЗ-ОСЧ. Время синтеза изменялось в интервале 15–300 с с шагом $\Delta t = 10$ с, т.е. каждый опыт продолжался $(15 + n \Delta t)$ с, где $n = 1, 2, \dots, 30$. В спонтанном процессе синтеза во время чередующихся периодов роста и растворения кристаллов образовывались мелкокристаллические алмазы с зернами размером от 315/250 до <40 мкм. Выделение алмазов и их сортировка проводились аналогично процедурам, описанным в работе [2].

Облучение образцов выполнялось на импульсном реакторе на быстрых нейтронах ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ в Дубне при отношении плотности потока быстрых нейтронов ($\geq 1,0$ МэВ) к тепловым, равном 3,34. По сравнению с экспериментами, выполненными на реакторе постоянной мощности ВВР-Ц, для которого это соотношение составляло $2,10 \cdot 10^{-3}$ [1], спектр нейтронов был более жестким. Следует отметить, что средние значения плотности потоков нейтронов в реакторе постоянной мощности превышают соответствующие значения для реактора ИБР-2 [3], но последний характеризуется гораздо большей пиковой мощностью. Тем не менее она не настолько велика, чтобы в кристаллах оказались возможными взаимодействия между смещенными атомами или между смещенными атомами и разупорядоченными областями в каскадах, рожденных разными нейтронами. Это обусловлено очень большим пробегом нейтронов в

алмазе до столкновения, таким, что в кристаллах размером до 400 мкм во временном интервале 10^{-10} – 10^{-11} с может произойти лишь 1–5 последовательных взаимодействий. Нагрев образцов в канале реактора не превышал 30–40 °С.

Содержание парамагнитных центров и концентрации примесей (Ni, Mn, Al) определялись в одних и тех же образцах до и после облучения нейтронами методом ЭПР-спектроскопии, рентгенофлуоресцентным анализом, а также эпитепловым нейтронным активационным анализом на реакторе ИБР-2 в Дубне [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в работе [1], наряду с узелными атомами азота, парамагнитный никель также является очень чувствительным индикатором состояния кристаллической решетки алмаза. При увеличении времени синтеза и размеров кристаллов в образцах синтетических алмазов наблюдается постепенное уменьшение парамагнитных центров узельного никеля, сопровождающееся уменьшением ширины линии ЭПР. На рис. 1 представлены зависимости концентрации узельного никеля от размера зерна кристаллов до и после облучения для трех времен синтеза.

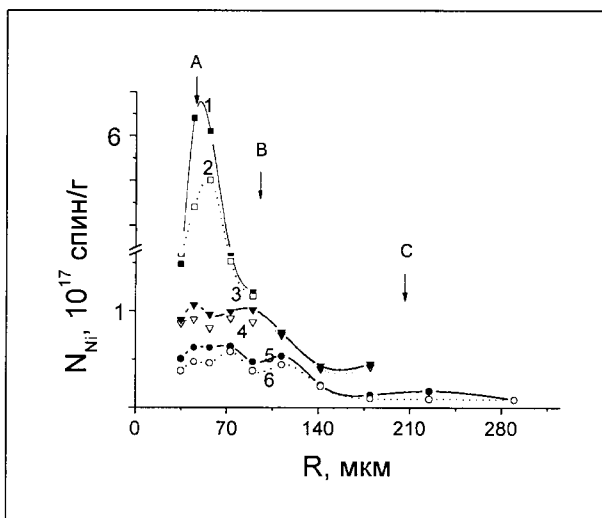


Рис. 1. Зависимости концентрации Ni от размера кристаллов: 1, 2 – $t_{\text{син}} = 20$ с; 3, 4 – $t_{\text{син}} = 90$ с; 5, 6 – $t_{\text{син}} = 220$ с до и после облучения нейтронами соответственно

Основные особенности поведения парамагнитного никеля: а) уменьшение концентрации Ni^+ в результате облучения; б) наличие максимумов; в) возможное повышение концентрации Ni^+ после облучения (обратные распределения).

В отчете [5] высказано предположение о массовой генерации кластеров алмазной фазы при мартенситных превращениях и об участии их в росте крупных (микронного диапазона) кристаллов. Если учесть, что поверхность кластеров сильно развита, то адсорбция атомов никеля и рост кристаллов с их участием по тангенциальному механизму в условиях малых пересыщений приведет к встраиванию примеси никеля в узлы кристаллической решетки. Во время чередующихся периодов роста кристаллов и их растворения в процессе длительного синтеза концентрации узельного никеля и других примесей асимптотически уменьшаются, но в определенные моменты из-за интенсификации роста кристаллов после этапа растворения они могут возрасти, при этом образуются максимумы В и С (рис. 1).

Не исключено также, что как во время периодов роста и растворения, так и при облучении в поверхностных слоях кристаллов происходит образование вакансий и, в меньшей мере, собственных межузельных атомов, которые могут замещать или смещать узельные и межузельные примесные атомы. В этом случае изменение времени синтеза оказывается аналогичным по воздействию определенной дозе облучения кристаллов.

Таким образом, во время процесса роста–растворения возможно смещение атомов, в том числе примесных, в глубь кристаллов параллельно поверхности и встраивание в узлы безударным способом. Облучение же быстрыми нейтральными частицами, слабодействующими с ядрами элементов, – объемный процесс, который может привести не только к уменьшению концентрации примесных узельных атомов вследствие замещений, но и к изменению распределений по кристаллам с разной историей роста (время синтеза, число циклов роста–растворения, размер блоков и др.) по причине смещений неузельных атомов (число смещений обычно намного превышает число замещений).

Максимум А на рис. 1, вероятно, связан с потерей кристаллов очень малого размера ($R < 35$ мкм) при выделении и сортировке.

Уменьшение разности концентрации никелевых центров вследствие облучения для кристаллов меньше 40 мкм по сравнению с более крупными возможно из-за влияния размерного эффекта, когда диаметр блока в кристалле оказывается сравним с диаметром каскада смещенных атомов, возникающего от удара быстрого нейтрона.

В этом случае будут потеряны замещения на границах блоков, которые в отличие от смещений концентрируются на периферии каскада [6], т.е. размеры каскада могут быть дискретными.

Из рис. 1 следует, что у мелкозернистых кристаллов ($R < 40$ мкм) количество замещенных атомов никеля почти в 2 раза меньше, чем у кристаллов с размером зерна 250/200 мкм, выращенных за 220 с синтеза и, следовательно, прошедших многочисленные циклы роста–растворения.

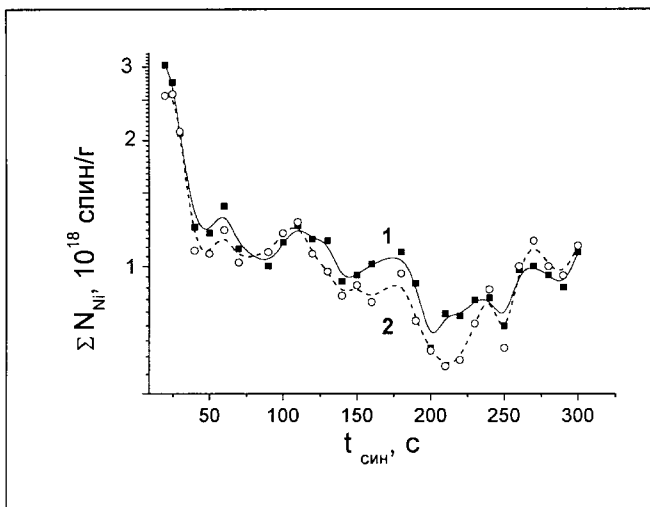


Рис. 2. Зависимость интегральной концентрации Ni^{2+} от времени синтеза для кристаллов алмаза с зернистостью от < 40 до 315 мкм: 1, 2 – до и после облучения нейтронами соответственно

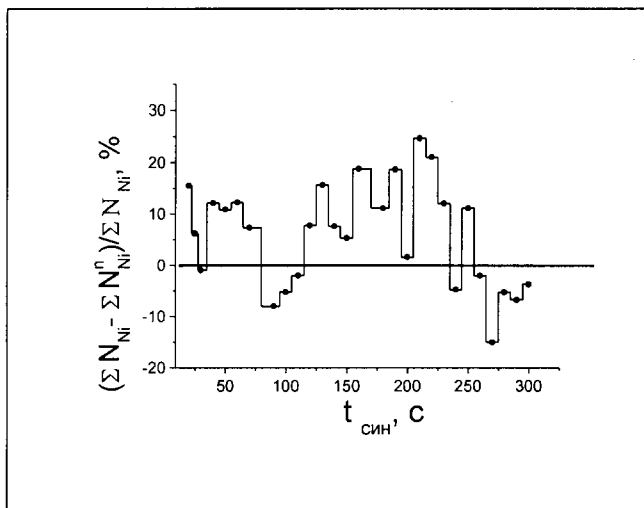


Рис. 3. Зависимость разности интегральных концентраций Ni^{2+} (до и после облучения) от времени синтеза кристаллов

Как видно из рис. 2, после завершения начальной фазы синтеза ($t_{\text{син}} \geq 50$ с), в процессе стадии роста–растворения, концентрация парамагнитного никеля начинает колебаться около спадающего среднего значения. На рис. 3 на кривой зависимости разности интегральных концентраций Ni от времени синтеза (до и после облучения) можно выделить две области, когда концентрация узелного никеля после облучения превышает исходные значения.

Если предположить, что концентрация атомов никеля, захваченных дислокациями или межблоковыми границами алмазной решетки в процессе периодической перестройки макроструктуры кристаллов, начинает превышать концентрацию примесей в узлах, то из этого следует, что во время облучения непарамагнитный никель может дополнительно переходить в узелное положение. Этому также способствует и более высокая плотность потока нейтронов в импульсе.

Статистическая обработка полученных данных по концентрациям алюминия, парамагнитных центров (ПЦ) P1, PP-дефектов, а также по отношениям концентраций $K = C_{\text{Mn}}/C_{\text{Ni}}$ для атомов марганца и никеля, захваченных некогерентно срастающимися гранями кристалла и характеризующих соотношения между тангенциальными и нормальными скоростями роста кристаллов, более четко, чем в работе [1], показала зависимость образования преципитатов AlN от условий роста кристаллов.

Исходные значения K задаются составом шихты, и в процессе синтеза их величина может измениться на порядок.

Рост абсолютных значений концентраций захваченных примесей марганца и никеля с увеличением размеров кристаллов имеет степенной характер. Но отношение $C_{\text{Mn}}/C_{\text{Ni}}$ обычно уменьшается до некоторого постоянного значения как с увеличением размера кристалла, так и со временем синтеза. Это конечное отношение может служить свидетельством установления в системе максимального пересыщения, при котором скорость нормального роста может быть как больше скорости тангенциального разрастания, так и равной ей.

На рис. 4 показана зависимость изменения относительной концентрации ПЦ P1 в результате нейтронного облучения от содержания примесей алюминия в кристаллах, выросших в интервале времени 30–300 с, у которых наблюдается стехиометрическое соотношение $C_{\text{Mn}}/C_{\text{Ni}} = 1,50$, задающееся изначально составом шихты [5].

Кристаллы с такими значениями K во всех опытах имеют наибольшие размеры зерна. Они прошли наибольшее число циклов роста–растворения, во время которых часть атомов алюминия образует преципитаты AlN и наряду с атомами азота выводится из кристаллов. (Концентрация Al в кристаллах данной серии синтеза уменьшается с увеличением размера зерна в 3–11 раз, а концентрация примеси азота в 2–3 раза.) Оставшаяся часть атомов алюминия распределяется в решетке алмаза более равномерно (обычный эффект при очистке кристалла) и поэтому с большей вероятностью реагирует с атомами азота, вытесненными из узлов. Вытеснение (замещение) осуществляется собственными межузельными атомами из каскада столкновений быстрого нейтрона.

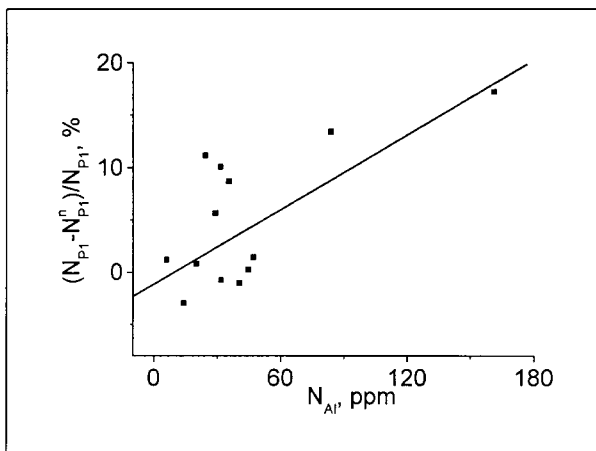


Рис. 4. Зависимость относительного изменения концентрации узелного азота (ПЦ P1) после нейтронного облучения от содержания примесного алюминия в кристаллах алмаза

Коэффициент корреляции падает до 0,39 для кристаллов с максимальными значениями отношения количества марганца к никелю ($K = 6,1-8,3$). Как правило, это кристаллы наименьшего размера, у которых концентрация примеси алюминия максимальна. Причем последняя распределена в кристаллах крайне неравномерно, разброс значений концентраций в различных навесках превышает 200 %. В начальные моменты синтеза ($t < 100$ с), когда металлическое окружение растущего кристалла имеет не совсем обычную структуру, кристаллы наибольшего размера могут иметь $K < 1,50$, что свидетельствует о замещении части атомов марганца в расплаве или о росте пересыщения таких кристаллов. Конечно, в таких кристаллах распределение случайной примеси алюминия неравномерно и поэтому коэффициент корреляции низкий.

На рис. 5 показано соотношение между изменениями концентрации дефектов PP и P1 для кристаллов с $R < 40$ мкм. Как видно из рисунка, зависимость линейная, которая описывается уравнением

$$\Delta N_{PP} / N_{PP} = a + b(\Delta N_{P1} / N_{P1}), \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $\alpha = 0,895$ (вероятность данного случайного расположения точек $p = 3,7 \cdot 10^{-9}$). Здесь $\Delta N_{PP} = N_{PP} - N_{PP}^{(n)}$; $\Delta N_{P1} = N_{P1} - N_{P1}^{(n)}$ – изменение концентраций PP- и P1- центров в результате облучения соответственно. Эта зависимость показывает, что дефектами PP, возможно, являются электронные состояния, образующиеся вследствие искажений кристаллической решетки алмаза вокруг узелного атома азота. Причем эти искажения распространяются на расстояние, равное ~ 4 постоянным решетки, и

затрагивают ~ 100 ближайших соседних атомов. Именно во столько раз концентрация РР-дефектов обычно превышает концентрацию Р1-дефектов. Другие параметры парамагнитных центров РР и Р1, например ширина линии, также изменяются синхронно при облучении [1].

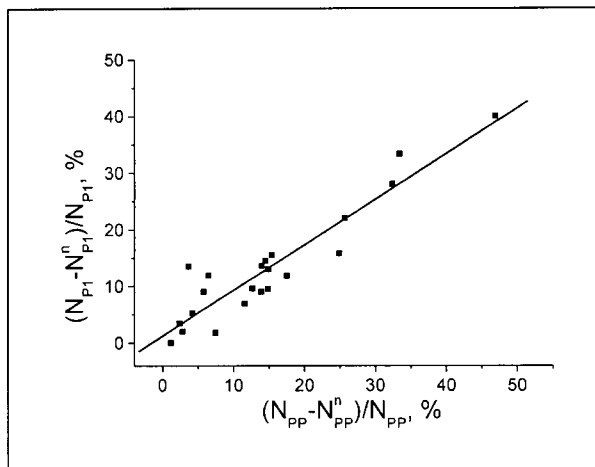


Рис. 5. Соотношения между изменениями относительных концентраций РР- и Р1-дефектов в результате нейтронного облучения кристаллов с $R < 40$ мкм

Для кристаллов с $R > 40$ мкм коэффициенты b в выражении (1), а также коэффициенты корреляции квадратично уменьшаются одновременно с ростом размеров кристаллов (рис. 6). Здесь $\alpha=0,949$ (для сглаженных по FFT).

По мнению авторов, эти данные показывают, что поскольку кристаллы больших размеров растут с большей скоростью, чем та, при которой скорости нормального роста сравнимы или превышают тангенциальную, то у этих кристаллов должна быть выше и доля вещества с менее совершенной кристаллической решеткой. Это подтверждается и выводами работы [7] о быстром возрастании захвата расплава некогерентно срастающимися гранями. В такой решетке искажения увеличиваются, значит, появляется второй источник РР-дефектов, и величина их концентрации уже с меньшей вероятностью коррелирует с концентрацией Р1-центров. Таким образом, в крупных кристаллах увеличивается внутренняя поверхность, ограничивающая области совершенной кристаллической структуры, и коэффициент b квадратично уменьшается с размером кристалла начиная с $R=50/40$ мкм.

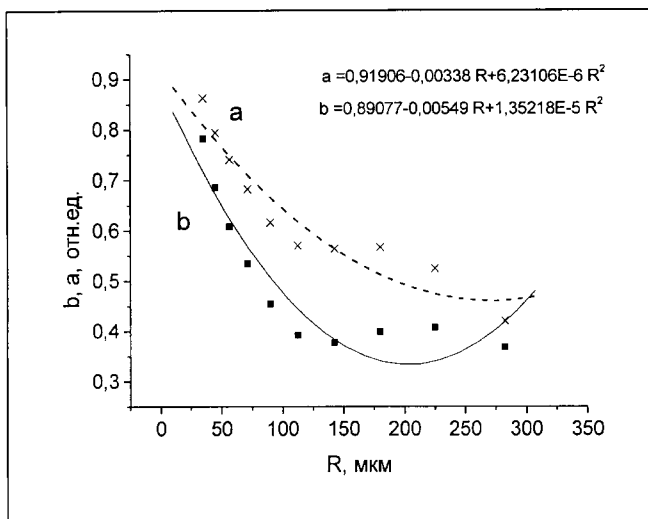


Рис. 6. Зависимость значений коэффициентов b из соотношения (1) и коэффициента корреляции от размера кристаллов

Прямая корреляция с $\alpha=0,61$ обнаружена между относительными изменениями концентрации РР-дефектов в результате нейтронного облучения и содержанием алюминия для кристаллов с $K \leq 1,5$. Подобная корреляция свидетельствует о втором механизме образования РР-дефектов, характеризующемся коэффициентом a в выражении (1).

В то же время величина коэффициента a из (1), показывающая долю РР-дефектов, образующихся без участия узельного азота, в общем возрастает с увеличением размеров кристаллов, имея максимумы при $R \sim 100$ и ~ 250 мкм (в данном эксперименте $a \sim b$ по порядку величины для кристаллов с $R < 40$ мкм). По аналогии с кремнием [8], эти максимумы (так же, как и размерный эффект, см. выше) могут быть следствием развития каскада от первично выбитых атомов углерода со средней энергией, которая дискретно изменяется с энергией нейтронов спектра деления.

Результаты, графически представленные на рис. 6, подтверждаются и данными, полученными в эксперименте с кристаллами синтетических алмазов, выращенных при различных температурах, при этом $T_3 > T_2 > T_1$ (см. таблицу).

Здесь рост пересыщения раствора-расплава задается увеличением температуры, вследствие чего увеличивается нормальная составляющая скорости роста кристаллов [7], а коэффициент линейной корреляции в уравнении

$$N_{PP} = a + b \cdot N_{PI} \quad (2)$$

падает.

Зависимость коэффициента корреляции α , величин a и b в выражении (2) от температуры и размера кристаллов

Размер кристаллов и температура	$a, 10^{19}$ спин/г	b	α	Вероятн. случайного распределения, P	
< 40 мкм	T ₁	1,9164	0,0503	0,9276	0,0009
	T ₂	1,3096	0,04553	0,8057	0,01578
	T ₃	1,0144	0,05088	0,5373	0,1697
80/63 мкм	T ₁	1,6903	0,04594	0,6111	0,1075
	T ₂	1,2119	0,01581	0,1151	0,7860
	T ₃	0,6101	0,05412	0,1289	0,7609
315/250 мкм	T ₁	0,9639	0,04158	0,4758	0,2805
	T ₂	0,3791	0,03887	0,2605	0,5726
	T ₃	0,1467	0,07324	0,5516	0,1993

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали проведенные исследования, характер поведения примесей, таких как никель, алюминий, азот, и других элементов, постоянно присутствующих в кристаллах, их взаимодействие со структурными дефектами, в том числе создаваемыми при нейтронном облучении, достаточно точно отражают процессы, протекающие внутри реакционной ячейки при спонтанном синтезе кристаллов алмаза, и смену механизма роста кристаллов.

Воздействие нейтронов спектра деления на искусственные алмазы достаточно велико и при заданных дозах определяется технологией синтеза кристаллов.

Выявлена сходная природа явлений, имеющих место под действием временных и размерных факторов в процессе синтеза, а также и под воздействием нейтронного облучения, в частности, изменение в кристаллах концентрации парамагнитного никеля.

Показано, что изменение концентрации PP-дефектов связано с изменением концентрации дефектов узельного азота.

Полученные результаты позволяют не только лучше понять процессы, протекающие в ходе спонтанного синтеза, но и могут быть использованы для получения более крупных и совершенных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Г. Дутов, В.Б. Шипило, В.А. Комар, И.И. Азарко, Н.В. Шипило. Воздействие малых доз нейтронного облучения на свойства кристаллов синтетических алмазов. Неорганические материалы, 2003, Т. 39, № 4, с. 1-4.
2. И.И. Азарко, А.Г. Дутов, Е.И. Козлова, В.А. Комар, В.Б. Шипило, Н.В. Шипило, О.Н. Янковский. Влияние нейтронного облучения малыми дозами на физические свойства кристаллов алмаза, ВИТТ, 2001, с. 234-236.
3. M.V. Frontasyeva, S.S. Pavlov. REGATA Experimental Setup for Air Pollution Studies. In «Problems of Modern Physics». Editors: A.N. Sissakian, D.I. Trubetskov. Dubna, JINR, 1999. 360 p. 152-158; *JINR Preprint*, E14-2000-177, Dubna, 2000.
4. M.V. Frontasyeva, E. Steinnes. Epidermal neutron activation analysis for studying the environment. Proc. Int. Symposium on Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques (Hyderabad, India, 4-7 November, 1996), IAEA 1997, p. 301-311; *JINR Preprint*, E14-97-136, Dubna, 1997.
5. Отчет ИФТТП НАНБ (БРФФИ), № Ф00-26 от 01.04.01, 2003, 33 с.
6. С.Т. Конобеевский. Действие облучения на материалы. М.: Атомиздат, 1967, 401 с.
7. А.А. Штернберг. Морфология, кинетика и механизмы роста кристаллов. Сб. Рост кристаллов, 1972, Т. 9, с. 34-40.
8. Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников, под ред. Дж. Миза, М.: Мир, 1982, с. 49-64.

Получено 5 декабря 2003 г.

Дутов А. Г. и др.

Д14-2003-220

Влияние условий синтеза и нейтронов спектра деления на физические свойства мелкокристаллических алмазов

В работе исследовалось влияние условий синтеза микрокристаллических порошков алмаза и облучения нейтронами спектра деления на процессы образования собственных и примесных дефектов. Установлено немонотонное изменение концентрации парамагнитных никельсодержащих дефектов в зависимости как от времени синтеза, так и от воздействия нейтронов. Показано, что поведение примесей в кристаллах связано с процессами, протекающими при их синтезе, и выявлено сходство изменений концентраций парамагнитного никеля под воздействием различных (временных, размерных и радиационных) факторов. Установлено также, что изменение концентрации *PP*-дефектов связано с изменением концентрации дефектов узельного азота. Полученные результаты могут быть использованы для определения условий спонтанной кристаллизации алмазов в замкнутой системе при высоких давлениях и температурах.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2003

Перевод авторов

Dutov A. G. et al.

D14-2003-220

Influence of Synthesis Conditions and the Neutrons of Fission Spectrum on Physical Properties of Fine Crystalline Diamonds

The influence of synthesis conditions of fine crystalline diamond powder and of irradiation by the neutrons of fission spectrum on the processes of formation of natural and admixed defects was investigated. Non-monotonous change of concentration of paramagnetic nickel-containing defects was determined depending both on the time of synthesis and on the neutron influence. It was shown that the behaviour of admixtures in crystals is connected with the processes occurring during their synthesis, and the similarity of changes in concentrations of paramagnetic nickel under the influence of various (time, size and radiation) factors was detected. It was also determined that a change in concentration of *PP*-defects is connected with a change in concentration of defects of lattice point nitrogen. The obtained results may be used to determine the conditions of spontaneous diamond crystallization in a closed system at high pressures and temperatures.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2003

Редактор *О. Г. Андреева*
Макет *Е. В. Сабатовой*

Подписано в печать 28.12.2003.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,75. Уч.-изд. л. 0,98. Тираж 200 экз. Заказ № 54259.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www.jinr.ru/publish/