

Атомная динамика алмаза в условиях “отрицательного” давления

П. П. Паршин⁺¹⁾, А. А. Босак*, В. А. Соменков⁺, Г. Ф. Сырых⁺, А. И. Чумаков^{*+}⁺Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

*ESRF-The European Synchrotron, CS40220 38043 Grenoble, France

Поступила в редакцию 16 мая 2019 г.

После переработки 21 мая 2019 г.

Принята к публикации 21 мая 2019 г.

Выполнено исследование изменений структуры и атомной динамики алмаза при его облучении быстрыми нейтронами. Показано, что в образце, облученном до флюенса $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, сохраняется кристаллическая структура алмаза, а изменение параметра кубической ячейки соответствует увеличению атомного объема на 5%, что можно трактовать как приложение к образцу “отрицательного” давления $P \sim -25 \text{ ГПа}$. Экспериментально обнаружено, что пик в фоновом спектре, отвечающий оптическим колебаниям кристаллической решетки, заметно смещается в сторону низких энергий. Сделана оценка величины параметра Грюнайзена для оптических мод алмаза в условиях “отрицательного” давления. Установлено, что в диапазоне давлений $-25 < P < 35 \text{ ГПа}$ параметр Грюнайзена алмаза не изменяется и по величине близок к единице.

DOI: 10.1134/S0370274X1913006X

Несколько лет назад при изучении методом нейтронной дифракции структурных превращений в алмазах, подвергнутых облучению быстрыми нейтронами, был обнаружен фазовый переход из аморфной алмазоподобной структуры в графитоподобную [1]. В то же время было установлено, что на ранних стадиях облучения в образцах сохранялась структура алмаза, но дифракционные линии заметно уширились, что связано с наличием в облученных образцах радиационных дефектов и значительных статических смещений атомов. Кроме того, обнаружилось заметное уменьшение плотности таких алмазов. Уменьшение атомной плотности при сохранении кристаллической структуры можно трактовать как приложение к образцу значительного “отрицательного” (не сжимающего, а растягивающего) давления. Повышение температуры материала, сопровождающееся увеличением атомного объема, также эквивалентно приложению отрицательного давления, однако этот эффект, как правило, невелик из-за малой величины коэффициента теплового расширения для большинства материалов, для алмаза, например, коэффициент теплового расширения $\alpha = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Обычно для достижения эффекта существенного отрицательного давления, в исследуемый материал вводят такие легирующие добавки, присутствие которых не изменяет кристаллическую структуру образца, но заметно увеличивает па-

раметр решетки, т.е. приводит к возрастанию атомного объема [2, 3]. В нашем случае никаких добавок вводить не надо – атомный объем алмаза существенно возрастает из-за дефектов, возникающих при облучении. Естественно, возникает вопрос, какие качественные и количественные изменения происходят при этом в динамике кристаллической решетки? В связи с этим в данной работе исследована атомная динамика алмаза, облученного быстрыми нейтронами при не слишком высокой дозе. В частности, с использованием метода ядерного резонансного неупругого рассеяния (ЯНР) синхротронного излучения (СИ), при комнатной температуре с достаточно высоким разрешением по энергии, впервые получены экспериментальные данные об эволюции спектра тепловых колебаний алмаза в условиях приложения к нему “отрицательного” давления.

Эксперименты проводились на нескольких монокристаллических образцах природных алмазов: не облученном (образец А) и подвергнутом облучению (образец В) быстрыми нейтронами в активной зоне реактора МР (НИЦ “Курчатовский институт”) до флюенса $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ (58 суток при средней плотности потока $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$). Масса облученного кристалла составляла 30.5 мг.

Особенности кристаллической структуры образцов были исследованы на монокристаллических дифрактометрах, установленных на станциях ID23 и VM01A Европейского Центра Синхротронного Излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Используя

¹⁾e-mail: neupar45@yandex.ru

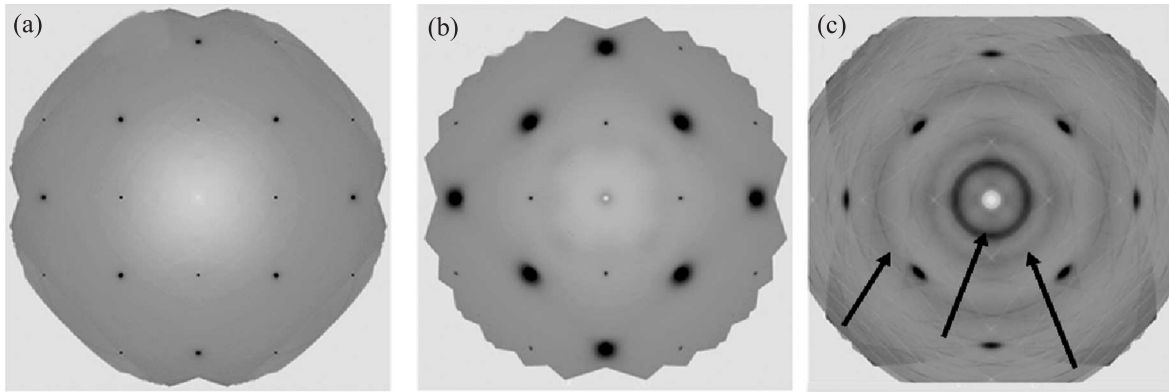


Рис. 1. Сечения обратного пространства плоскостью $z = 0$ для кристаллов природного алмаза: А – необлученный алмаз; В – алмаз, облученный быстрыми нейтронами до флюенса $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$; С – алмаз, облученный быстрыми нейтронами до флюенса $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Стрелки указывают на кольца, обусловленные рассеянием СИ на графите. К реконструированным сечениям применена симметрия Лауэ кубического кристалла

еся длины волн: 0.6888 \AA , 0.7000 \AA ; детектирование: PILATUS 2M, PILATUS 6M. На основе собранных в ходе экспериментов, 360–900 2D дифрактограмм, измеренных в геометрии на прохождение, при вращении монокристалла на 360° вокруг оси, перпендикулярной пучку СИ, для каждого из образцов была получена матрица ориентации и восстановлены сечения обратного пространства различными плоскостями. Наиболее репрезентативны представленные на рис. 1 сечения плоскостью $z = 0$, которая задает в обратном пространстве множество точек с координатами $(xy0)$.

Как видно из рис. 1, в облученном образце В сохранилась структура алмаза, хотя размер пятен на картине сечения обратного пространства существенно увеличен по сравнению с данными для необлученного образца, что и неудивительно, поскольку за время облучения в образце В накопилось заметное количество радиационных повреждений. Кроме того, можно утверждать, что образец В не содержит никаких других фаз, кроме алмаза. Для сравнения на том же рисунке приведено такое же сечение, полученное для образца С, облученного до флюенса $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. В этом случае отчетливо наблюдаются кольца, которые обусловлены рассеянием СИ на графите и свидетельствуют о начавшемся процессе графитизации алмаза.

Изменение атомного объема при облучении алмаза определялось на основе данных о параметрах кубической элементарной ячейки, которые были получены для исследованных образцов рентгеновским методом [4]. Установлено, в частности, что параметр ячейки для образца А $a_A = 3.5660(5) \text{ \AA}$, а для образца В $a_B = 3.626(1) \text{ \AA}$. Отсюда получаем

$\Delta a/a_A = (a_A - a_B)/a_A = -0.0168(4)$ и, соответственно, $\Delta V/V_0 = 3\Delta a/a_A = -0.050(1)$, под V_0 понимается объем кубической ячейки не облученного образца. Таким образом, увеличение атомного объема когерентно рассеивающей фазы в облученном образце составляло 5%.

Эксперименты по неупругому рассеянию синхротронного излучения на монокристаллических образцах А и В были выполнены на станции ядерного резонансного рассеяния [5] ID18 в Европейском Центре Синхротронного Излучения (ESRF, Гренобль, Франция). В качестве анализатора энергии пучка СИ, рассеянного образцом, использовался гамма-резонансный фильтр с мессбауэровским изотопом ^{57}Fe . Все устройство настроено так, что детектором регистрируются только переизлученные с задержкой во времени фотоны с энергией 14.4125 кэВ , которая соответствует энергии возбуждения ядерного уровня этого изотопа. Энергетическое разрешение такого анализатора определяется величиной магнитного расщепления ядерного уровня железа и, в случае $\alpha\text{-}^{57}\text{Fe}$, составляет $\sim 500 \text{ нэВ}$. При сканировании энергии падающего на образец излучения вблизи энергии ядерного резонанса происходит измерение фоновонного спектра (плотности колебательных состояний (ПКС, VDOS – *Vibrational Dencity of States*)) в исследуемом образце [6]. Практически разрешающая способность по энергии в таком эксперименте зависит только от энергетической ширины полосы падающего на образец рентгеновского излучения. Величина разрешения постоянна во всем диапазоне сканирования и, в нашем случае, составляла 2.0 мэВ .

Необходимо отметить, что процедура измерения и восстановления ПКС из экспериментальных дан-

ных по ядерному неупругому рассеянию основана на использовании приближения некогерентного рассеяния СИ в образце. Усреднение по различным ориентациям образца относительно монохроматического пучка фотонов, необходимое для экспериментальной реализации этого приближения, автоматически получается при работе с макроскопически изотропным поликристаллическим образцом, состоящим из хаотически ориентированных мелких кристаллитов. В случае монокристаллических образцов необходимо применять специальные меры для такого усреднения. Поэтому спектры неупругого ядерного рассеяния для каждого из исследованных образцов измерялись при четырех различных ориентациях монокристаллов относительно монохроматического пучка СИ, с шагом 30° . При этом особое внимание уделялось тому, чтобы не возникало условий дифракции СИ на образце. Для каждой из четырех ориентаций монокристаллического образца детектор регистрировал рассеянное излучение в широком диапазоне углов рассеяния, от $\sim 30^\circ$ до $\sim 150^\circ$. Таким образом, восстановленные из экспериментальных данных, ПКС получены в результате усреднения спектров, измеренных при четырех различных ориентациях монокристаллических образцов А и В.

На рисунке 2 проведено сравнение ПКС, восстановленных из данных, полученных на монокристал-

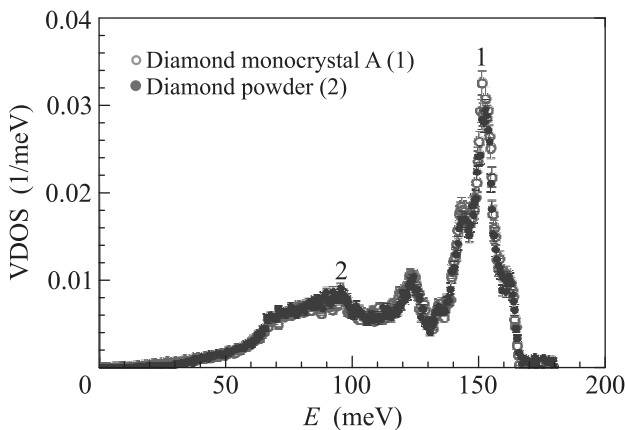


Рис. 2. (Цветной онлайн) ПКС (VDOS), измеренные на различных образцах алмаза: 1 – на монокристаллическом (образец А) и 2 – на порошковом

лическом образце А (усреднение по четырем различным ориентациям) и порошковом образце алмаза (полное усреднение). Площади под спектрами нормированы на единицу. Наблюдается практически полное совпадение спектров. Это наблюдение позволяет сделать вывод, что усреднения данных по четырем различным ориентациям монокристалла вполне до-

статочно для получения фононного спектра алмаза. Кроме того, следует отметить, что измеренные спектры хорошо согласуются с данными работы [7]. Следовательно, со всей определенностью можно заключить, что спектры, полученные на монокристаллах, вполне адекватно описывают ПКС алмаза, как в исходном, так и в облученном образцах.

Как видно из рис. 3, в фононном спектре, полученном для облученного образца, сохранились все

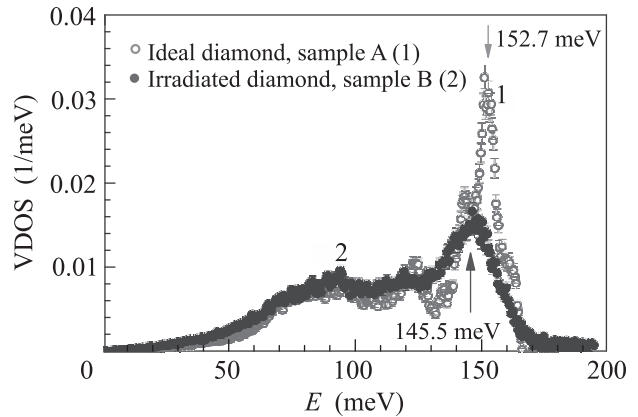


Рис. 3. (Цветной онлайн) ПКС (VDOS), полученные для: 1 – необлученного (А), 2 – облученного (В) монокристаллов алмаза

основные особенности, присущие фононному спектру алмаза, в то же время, наблюдаются и заметные изменения спектра, возникшие в результате облучения. В частности, имеет место смягчение спектра и существенное размытие всех характерных особенностей. Максимум в фононном спектре на энергии $E_0 = 152.7(1)$ мэВ, который отвечает оптическим колебаниям решетки алмаза, смещается в область более низких энергий и его положение в спектре облученного образца составляет $E = 145.5(2)$ мэВ.

Для описания термодинамических свойств реальных кристаллов при изменении атомного объема (под влиянием внешнего давления или температуры) обычно используется квазигармоническое приближение. Предполагается, что изменение частот фононов при вариации атомного объема происходит только за счет изменения межатомных расстояний при сжатии (расширении) кристаллической решетки, а сами межатомные потенциалы остаются гармоническими. В частности, при повышении давления происходит сжатие кристаллической решетки, уменьшение межатомных расстояний, усиление силовых связей, и, соответственно, увеличение частот фононов. В этом приближении для количественного описания изменения частот фононов при вариации атомного объ-

ема используется известное соотношение $\partial \ln \omega_{\mathbf{k}j} = -\gamma_{\mathbf{k}j} \partial \ln V$, которое связывает относительное изменение частоты фононной моды $\omega_{\mathbf{k}j}$, имеющей волновой вектор \mathbf{k} и поляризацию j , с относительным изменением атомного объема V . Коэффициент $\gamma_{\mathbf{k}j}$ в этом соотношении, величина которого в общем случае различна для разных колебательных мод, называется параметром Грюнайзена. Как правило, в расчетах используется усредненный по всем модам параметр Грюнайзена γ , значение которого для большинства кристаллов обычно лежит в диапазоне $1.0 \div 2.5$.

На основе полученных экспериментальных данных об изменениях, как атомного объема, так и положения на шкале энергии максимума в фононном спектре алмаза, возникающих при облучении, проведена оценка величины параметра Грюнайзена, усредненного по оптическим колебаниям кристаллической решетки алмаза – γ_{opt} . По определению $(E_0 - E)/E_0 = \gamma_{\text{opt}} \Delta V/V_0$, отсюда находим, что $\gamma_{\text{opt}} = (E_0 - E)/(\Delta V/V_0)/E_0 = 0.94(5)$.

В работе [8] представлены результаты измерения частоты оптического колебания кристаллической решетки алмаза, с одновременным определением параметра кубической элементарной ячейки, в диапазоне давлений до 42 ГПа. Эксперименты проводились в ячейке высокого давления с алмазными наковальнями. Частота оптической моды определялась с помощью комбинационного рассеяния света, а параметр кубической решетки – рентгенографическим методом. В частности, в [8] приводится зависимость изменения относительной частоты (ν/ν_0) оптической моды в центре зоны Бриллюэна от изменения относительной плотности $(\rho/\rho_0 = V_0/V)$ алмаза при повышении давления. Из анализа этой зависимости авторами установлено, что в диапазоне давлений $0 < P < 35$ ГПа, параметр Грюнайзена (γ_ν) для исследованной оптической моды остается постоянным и равен $\gamma_\nu = 0.965(5)$. Энергия этого колебания при нормальных условиях $\nu_0 = 1332.4 \text{ см}^{-1}$ ($E = 165.2 \text{ мэВ}$) несколько больше, чем энергетическое положение максимума в измеренном нами спектре (рис. 3), и близка к граничной (максимальной) энергии спектра колебаний кристаллической решетки алмаза.

Полученная в нашем исследовании величина параметра Грюнайзена, усредненная по интервалу оп-

тических колебаний $\gamma_{\text{opt}} = 0.94(5)$, хорошо согласуется с результатом [8], полученным для одной конкретной оптической моды $\gamma_\nu = 0.965(5)$. На основании этого наблюдения можно заключить, что:

- параметр Грюнайзена практически не изменяется при воздействии на алмаз “отрицательного” давления, величину которого, по данным [8] можно оценить, как -25 ГПа;

- значения параметров Грюнайзена для различных оптических колебаний кристаллической решетки алмаза не сильно отличаются друг от друга и близки к единице.

Таким образом, интервал, в котором параметр Грюнайзена алмаза, по крайней мере, для оптических фононов, сохраняет свою величину, можно расширить в область “отрицательных” давлений и представить как $-25 < P < 35$ ГПа.

Г. Ф. Сырых благодарит ESRF за гостеприимство и предоставленную возможность проведения экспериментов. За помощь при проведении структурных исследований образцов, авторы выражают благодарность: Д. Ю. Чернышову (SNBL at ESRF, станция BM01A) и А. Попову (ESRF, станция ID23).

-
1. С. С. Агафонов, В. П. Глазков, В. А. Николаенко, В. А. Соменков, Письма в ЖЭТФ **81**(3), 154 (2005).
 2. P. A. Alekseev, V. N. Lazukov, E. S. Clementyev, R. Osborn, B. Rainford, I. P. Sadikov, O. D. Chistyakov, and N. B. Kolchugina, Europhys. Lett. **33**(2), 141 (1996).
 3. В. Н. Лазуков, П. А. Алексеев, Е. С. Клементьев, Е. В. Нефедова, И. П. Садиков, Ж.-М. Миньо, Н. Б. Кольчугина, О. Д. Чистяков, ЖЭТФ **113**(5), 1731 (1998).
 4. В. А. Николаенко, Е. А. Красиков, Атомная энергия **115**(4), 267 (2013).
 5. R. Ruffer and A. I. Chumakov, Hyperfine Interaction **97/98**, 589 (1996).
 6. A. I. Chumakov, A. Q. R. Baron, R. Ruffer, H. Grünsteudel, H. F. Grünsteudel, and A. Meyer, Phys. Rev. Lett. **76**, 4258 (1996).
 7. A. Bosak and M. Krisch, Phys. Rev. B **72**, 224305 (2005).
 8. И. В. Александров, А. Ф. Гончаров, С. М. Стишов, Письма в ЖЭТФ **44**(10), 474 (1986).