

Электрофизические свойства углеродных нанокompозитов на основе наноалмазов, облученных быстрыми нейтронами

© С.П. Беляев^{1,2}, С.К. Гордеев³, В.А. Чеканов¹, Р.Ф. Коноплева¹, И.В. Голосовский¹, С.Б. Корчагина³, И.А. Денисов^{4,5}, П.И. Белобров^{4,5}

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ ЦНИИ материалов, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

⁵ Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: krf@pnpi.spb.ru

Анализируются электрофизические свойства углеродного нанопористого композита, состоящего из наноалмазов и наноразмерной пироуглеродной матрицы. Показано, что степенная зависимость электросопротивления от толщины слоя пироуглерода D в двойных логарифмических координатах претерпевает излом при $D = 1$ Å. Установлено, что температурная зависимость электросопротивления нанокompозита описывается экспонентой с показателем степени $1/4$ как для необлученных образцов, так и для образцов, облученных быстрыми нейтронами. Это характерно для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в случае сильной локализации в системах с полупроводниковой проводимостью при наличии локального беспорядка. С нарастанием флюенса нейтронов сопротивление исследуемого материала изменяется весьма существенно (на несколько сотен процентов) и при этом немонотонно. Этот результат связывается с трансформацией структуры графитоподобной матрицы и возможными фазовыми переходами графит–алмаз.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (госконтракты № 14.518.11.7028 и 16.518.11.7034) и гранта РФФИ № 10-02-00576.

1. Введение

Интерес к исследованию наноалмазов во многом связан с возможностью создания в структуре алмаза дефектов в виде NV-центров. Такие центры состоят из атома азота, замещающего атом углерода в кристаллической решетке алмаза, и вакансии, близко расположенной к атому азота. NV-центры способны излучать поток одиночных фотонов; кроме того, на таком центре локализуется спин, управляемый оптическими, радиочастотными и микроволновыми воздействиями [1,2]. Уникальные свойства NV-центров делают их перспективными для многих приложений в биомедицине, магнитометрии, квантовой оптике, спинтронике [3,4]. NV-центры рассматриваются как элементы хранения информации в квантовых компьютерах [5,6].

Вакансии в структуре алмаза могут быть созданы путем легко контролируемого и дозируемого облучения частицами с высокой энергией [3,7]. Необходимо, однако, иметь в виду, что кинетика образования радиационных дефектов в наноалмазах может существенно отличаться от таковой в крупных кристаллах. В ряде работ установлено, что наноструктурированные материалы обладают повышенной радиационной стойкостью и не склонны к быстрому накоплению дефектов из-за большой плотности границ раздела, являющихся эффективными стоками для радиационных дефектов [8–10]. В связи с отмеченным целью настоящей работы является изу-

чение влияния нейтронного облучения на структурно-чувствительные электрофизические свойства углеродного композита на основе наноалмаза.

2. Объекты и методы исследования

В настоящее время нами разработан способ, позволяющий создавать объемные углеродные материалы, основой которых является наноалмаз [11,12]. Материал получил название Nanodiamond Composite (NDC). В таком материале отдельные алмазные частицы связываются между собой пироуглеродной матрицей, которая образуется в результате реакции разложения метана на внутренней поверхности порошковой заготовки [11,12]. Пироуглеродная матрица имеет особое строение: большинство составляющих ее атомов находится в sp^2 -гибризованном состоянии подобно атомам углерода в графите. Метод получения NDC позволяет значительно (от 0 до 80%) варьировать содержание графитоподобной фазы. Зная содержание пироуглерода в композите и удельную поверхность материала, можно рассчитать эффективные (средние) толщины слоев графитоподобного пироуглерода. Результаты по трем композитам различного состава представлены в таблице. Как видно из представленных данных, эффективная толщина слоя пироуглерода составляет несколько ангстрем. Кроме того, материал имеет большую открытую пористость.

Параметры образцов NDC

Тип NDC	Содержание пироуглерода, %	Пористость материала, %	Содержание наноалмаза, %	Средняя толщина слоя пироуглерода, Å
NDC10	5	67	28	2
NDC30	15	57	28	6
NDC40	20	52	28	8

Таким образом, в NDC сочетаются и взаимосвязаны три типа нанофрагментов: наноалмазы, наноразмерная графитоподобная матрица (пироуглерод) и поры наноразмеров. В макромасштабе все три фазы образуют единый композит, обладающий достаточной прочностью для сохранения заданной объемной формы.

Исследовались образцы с маркировкой NDC10, NDC30 и NDC40. Для анализа закономерностей накопления радиационных дефектов использовался метод измерения электросопротивления. Сопротивление является структурно-чувствительной характеристикой, особенно в отношении изменения концентрации точечных дефектов. Кроме того, процессы переноса заряда в NDC представляют самостоятельный интерес. Электронный спектр в композите может трансформироваться от полупроводникового до полуметаллического в зависимости от содержания алмазной и графитоподобной фаз в составе материала, а также от концентрации различных дефектов, в том числе введенных облучением нейтронами реактора. Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом в диапазоне температур 77–400 К. Для стабилизации сопротивления все образцы предварительно отжигались при температуре 770 К в течение 30 min в аргоне.

Облучение проводилось в вертикальных каналах реактора ВВР-М Петербургского института ядерной физики быстрыми нейтронами ($E > 0.5 \text{ MeV}$). Для фильтрации тепловых нейтронов, создающих примеси за счет трансмутации, образцы помещались в кадмиевый чехол толщиной 0.5 mm и в алюминиевый контейнер с отверстиями для охлаждения водой. Для снятия нагрева, который происходит за счет поглощения γ -квантов, облучение образцов в реакторе проводилось в водной среде экспериментальных каналов при температуре $\sim 325 \text{ K}$. Образцы NDC10 и NDC40 облучались в водной среде. Дополнительно ряд образцов NDC10 облучался в кварцевых ампулах с гелием. Облучение проводилось флюенсами быстрых нейтронов от $5 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Представление о структуре исследуемого материала дает нейтронограмма (рис. 1). Она имеет рефлексы,

соответствующие структуре кубического алмаза с размером элементарной ячейки $3.5570(5) \text{ Å}$, что несколько меньше, чем у монокристалла алмаза (3.5668 Å). Рассчитанный в изотропном приближении средний дифракционный размер алмазной наночастицы составляет $3.1(1) \text{ nm}$. Сильно размытый рефлекс (002) от графитоподобного пироуглеродного слоя означает очень малый характерный размер. Форма дифракционных рефлексов от алмазных наночастиц не описывается гауссовым профилем: на рисунке виден характерный затянутый „хвост“ справа, что типично для дифракции на квазидвумерных объектах [13]. Эту особенность дифракции нейтронов можно объяснить различием в строении поверхностного слоя алмазной наночастицы и ее ядра.

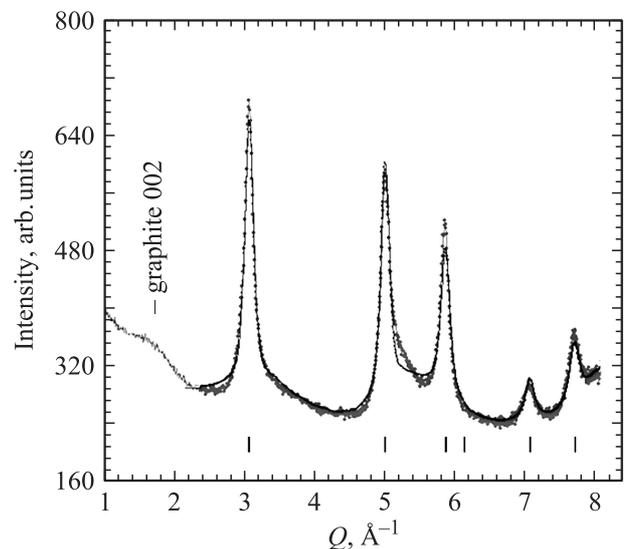


Рис. 1. Нейтронограмма образца NDC30. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет. Штрихами показано положение дифракционных рефлексов. Длина волны нейтронов 1.38 Å .

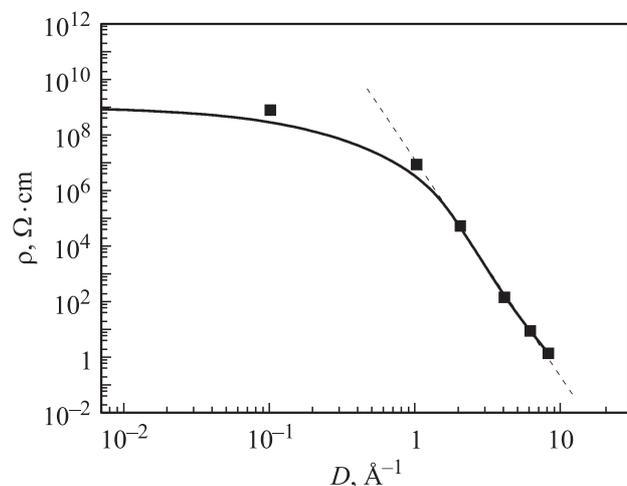


Рис. 2. Зависимость электросопротивления композита NDC от толщины слоя пироуглерода [14,15].

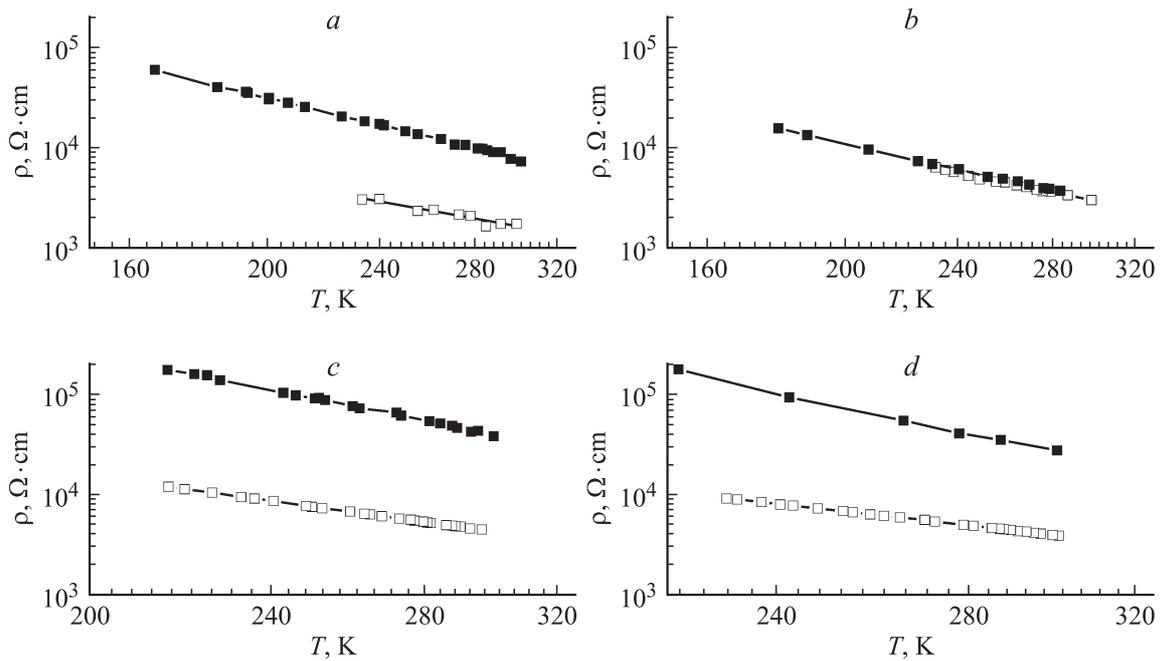


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления композита NDC10 до облучения (светлые символы) и после облучения в воде (темные символы) флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ (a), $1 \cdot 10^{17}$ (b), $5 \cdot 10^{17}$ (c) и $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (d).

Следует подчеркнуть, что этот тонкий поверхностный слой имеет кристаллическую структуру алмаза.

Согласно имеющимся данным, электросопротивление ρ композитов NDC сильно зависит от содержания пироуглерода [14]. Используя результаты работ [14,15], можно построить зависимость ρ от эффективной толщины слоя пироуглерода D , которая представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что зависимость $\rho = f(D)$ при $D > 1 \text{ \AA}$ имеет степенной характер

$$\rho = CD^{-n}, \tag{1}$$

где $C = 6.97$ и $n = 7.65$. Очевидно, что показатель степени n является аномально высоким. При заполнении объема проводящей фазой (например, металлической) сопротивление должно изменяться пропорционально объему проводящей фазы, т.е. должно выполняться $n = 3$. В случае NDC для всех $D > 1 \text{ \AA}$ этот показатель больше в ~ 2.5 раза. Из рис. 2 также видно, что при эффективных толщинах слоя пироуглерода, меньших $\simeq 1 \text{ \AA}$, сопротивление очень слабо зависит от D и на зависимости наблюдается излом. Наличие излома свидетельствует в пользу предположения о перколяционном характере изменения проводимости композита по мере нарастания D . Очевидно, поэтому переход к степенной зависимости сопротивления может рассматриваться в рамках теории протекания.

Для объяснения характера зависимости электросопротивления NDC от содержания пироуглерода необходимо учитывать, что проводимость NDC носит прыжковый характер. Это подтверждается как малой величиной холловской подвижности при довольно высоких зна-

чениях проводимости [12], так и характером температурной зависимости сопротивления в широком температурном диапазоне [15]. Если рассматривать увеличение содержания пироуглерода на поверхности нанoалмазов как рост концентрации носителей тока (локализованных за счет потенциальных барьеров) пропорционально объему пироуглерода, то проводимость будет меняться в зависимости от толщины пироуглерода с показателем степени $n = 3$ (3-я степень линейных размеров). Можно предположить, что еще три единицы в показателе n обеспечиваются уменьшением расстояния между локализованными центрами пропорционально объему введенного пироуглерода. Оставшаяся часть степени n (1.65) из 7.65, по-видимому, может быть объяснена уменьшением потенциального барьера для носителей тока с увеличением содержания пироуглерода.

Таким образом, величина $n = 7.65$ в степенной зависимости электросопротивления от содержания пироуглерода, по-видимому, обусловлена тремя процессами: увеличением концентрации локализованных носителей пропорционально объему пироуглерода, уменьшением расстояния между ловушками и уменьшением потенциального рельефа.

Рассмотрим влияние нейтронного облучения на свойства композитов NDC на примере NDC10, облученного в воде. На рис. 3 в двойных логарифмических координатах представлены температурные зависимости электросопротивления композита NDC10 до облучения и после облучения в воде разными флюенсами нейтронов. Сразу заметим, что представленные зависимости наилучшим

образом аппроксимируются степенной зависимостью

$$\rho(T) \sim \exp(-C/T)^{1/n} \quad (2)$$

со значением параметра $n = 4$. Как известно, зависимость (2) характерна для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в случае так называемой сильной локализации в системах с полупроводниковой проводимостью при наличии локального беспорядка [16].

При анализе полученных результатов прежде всего обращают на себя внимание очень большие по величине изменения сопротивления при облучении и немонотонная зависимость сопротивления от флюенса нейтронов. Действительно, облучение до флюенса нейтронов $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к относительному изменению сопротивления $\Delta\rho/\rho$ на 380% (рис. 3, *a*). Если же флюенс нейтронов составляет $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, сопротивление изменяется лишь на 6% (рис. 3, *b*), а при флюенсе $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сопротивление вновь возрастает уже на 830% (рис. 3, *c*). Такое поведение является весьма необычным. Как правило, сопротивление металлов и полупроводников монотонно нарастает с флюенсом вследствие накопления радиационных дефектов. Однако сопротивление композита NDC10, облучаемого в гелии, и NDC40, облучаемого в воде, ведет себя качественно так же, как описано выше. Разница заключается лишь в том, что изменение сопротивления в NDC40 существенно меньше и не превышает 37%.

Однозначная физическая интерпретация такого поведения исследуемых материалов весьма затруднительна в связи с ограниченным набором экспериментальных данных. Можно лишь высказать некоторые предположения, не противоречащие опытным данным. Изменение удельного электрического сопротивления материала может быть связано с двумя процессами его перестройки: с фазовым переходом алмаз–графит или структурными изменениями в графитоподобной матрице (порядок–беспорядок). При этом увеличение электросопротивления можно связывать с частичным переходом графитоподобной матрицы в алмаз. Последнее возможно, если принять во внимание, что в рассматриваемых материалах из-за малой толщины графитоподобной матрицы даже переход доли ее монослоя в алмаз будет приводить к существенному повышению электросопротивления. Известно, что наноалмаз размером 4–6 нм является термодинамически более стабильным, чем графит тех же размеров, поэтому переход структуры части графитоподобного слоя матрицы, примыкающей к поверхности наноалмазной частицы, в алмазную структуру представляется возможным. Заметим, что с химической точки зрения переход графит–алмаз сводится к изменению характера гибридизации атома углерода и его перестроения в тетраэдрическое окружение.

Анализируя изложенные выше соображения и результаты, можно предполагать, что при облучении композита NDC малыми флюенсами нейтронов, по-видимому, происходит упорядочение графитоподобной составляющей

материала. Повышение флюенса нейтронов приводит к частичному переходу графитоподобной матрицы в алмаз, происходящему на границе сопряжения этих фаз. То, что процесс образования алмаза происходит после упорядочения структуры графитоподобной матрицы, следует из известных данных по синтезу алмаза при повышенном давлении и высокой температуре, поскольку использование явно кристаллических графитов является более предпочтительным и позволяет изменить условия образования алмаза (снизить давление, температуру). Можно ожидать, что и в рассматриваемом случае образование алмаза происходит после упорядочения структуры графитоподобной матрицы материала.

4. Заключение

В результате выполненных исследований установлено, что температурная зависимость электросопротивления нанокompозита NDC описывается экспонентой с показателем степени 1/4 как для необлученных образцов, так и для образцов, облученных быстрыми нейтронами в атмосфере гелия или в водной среде. С увеличением флюенса нейтронов сопротивление изменяется немонотонно. Оно может нарастать или уменьшаться в зависимости от величины флюенса.

Однозначное объяснение полученных результатов весьма затруднительно, поскольку не существует общепринятой модели, в полной мере описывающей перенос заряда в структурах на основе наноалмаза. Можно полагать, что в условиях нейтронного облучения происходит превращение пироуглерод–алмаз на границе контакта этих структурных составляющих. Вместе с тем нельзя исключить возможность обратного перехода. Требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования для полного понимания природы электрофизических свойств нанокompозита NDC и их зависимости от радиационного воздействия.

Список литературы

- [1] F. Jelzka, J. Wrachtrup. Phys. Status Solidi A **203**, 13, 3207 (2006).
- [2] F. Hilser, G. Burkard. Phys. Rev. B **86**, 12 (2012).
- [3] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann. Nature Nanotechnol. **3**, 5, 284 (2008).
- [4] D.D. Awschalom, R. Epstein, R. Hanson. Sci. Am. **297**, 4, 84 (2007).
- [5] P. Neumann, R. Kolesov, B. Naydenov, J. Beck, F. Rempp, M. Steiner, V. Jacques, G. Balasubramanian, M.L. Markham, D.J. Twitchen, S. Pezzagna, J. Meijer, J. Twamley, F. Jelezko, J. Wrachtrup. Nature Phys. **6**, 4, 249 (2010).
- [6] T.D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J.L. O'Brien. Nature **464**, 7285, 45 (2010).
- [7] Y. Mita. Phys. Rev. B **53**, 17, 11 360 (1996).
- [8] S. Wurster, R. Pippan. Scripta Mater. **60**, 1083 (2009).

- [9] M. Rose, A.G. Balogh, H. Hahn. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. В **127–128**, 119 (1997).
- [10] P.A. Андриевский. Композиты и наноструктуры **4**, 35 (2009).
- [11] С.К. Гордеев. Сверхтвердые материалы **6**, 60 (2002).
- [12] S.K. Gordeev, P.I. Belobrov, N.I. Kiselev, E.A. Petrakovskaya, T.C. Ekstrom. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **638**, F14161 (2001).
- [13] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, E. Elkaim, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov. Eur. Phys. J. В **47**, 55 (2005).
- [14] Н.И. Киселев, Д.А. Великанов, С.Б. Корчагина, Э.А. Петраковская, А.Д. Васильев, Л.А. Соловьев, Д.А. Балаев, О.А. Баюков, И.А. Денисов, С.С. Цегельник, Е.В. Еремин, Д.А. Знак, К.А. Шайхутдинов, А.А. Шубин, Н.П. Шестаков, Н.В. Волков, С.К. Гордеев, П.И. Белобров. Рос. хим. журн. **LVI**, 1–2, 50 (2012).
- [15] P.I. Belobrov, N.I. Kiselev. Proc. of 12th Int. Symp. on thin films in electronics. Kharkov, Ukraine (2001). P. 38.
- [16] Л.В. Лунев. Письма в ЖЭТФ **27**, 15, 84 (2001).