

08,05

Идентификация парамагнитных центров азота (P1) в алмазных кристаллитах, получаемых спеканием детонационных наноалмазов при высоком давлении и температуре

© В.Ю. Осипов¹, Ф.М. Шахов¹, Н.Н. Ефимов², В.В. Минин², С.В. Кидалов¹, А.Я. Вуль¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

E-mail: osipov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2016 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы алмазные монокристаллы, синтезированные из порошков наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) путем обработки при высоких давлениях ($P \sim 7$ ГПа) и температурах ($T > 1300^\circ\text{C}$). Существенной особенностью обработки (НРНТ-спекания) являлось использование в процессе низкомолекулярных спиртов. Появление сверхтонкой структуры сигнала ЭПР, связанной с „парамагнитным азотом“ (P1-центрами), объясняется ростом алмазных монокристаллов субмикронных и микронных размеров из нанокристаллов ДНА, происходящим по механизму ориентированного присоединения и срачивания. При таком росте и укрупнении кристаллов существенно уменьшается концентрация парамагнитных центров в приповерхностных областях срачиваемых частиц ДНА, наличие которых препятствует обнаружению сверхтонкой структуры сигнала P1-центров. Показано, что концентрация парамагнитных дефектов всех типов уменьшается до уровня $\sim 3.1 \cdot 10^{18} \text{ g}^{-1}$ (~ 60 ppm), при НРНТ-обработке при $T = 1650^\circ\text{C}$. Это обуславливает успешную идентификацию P1-центров в микрокристаллах, полученных при НРНТ-спекании, доля которых составляет не менее $\sim 40\%$ от полного числа парамагнитных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00795 „Синтез оптически активных материалов на основе наноалмазов, модифицированных ионами $3d-4f$ элементов“). Ф.М. Шахов благодарит программу президента Российской Федерации государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (проект МК-6048.2015.3).

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44485.366

1. Введение

Одной из наиболее распространенных примесей в синтетических кристаллах алмаза является азот, замещающий атомы углерода в кристаллической решетке. При традиционном синтезе алмаза из графита в присутствии металла-катализатора при высоких давлениях и температурах (НРНТ-синтез) источником азота является молекулярный азот воздуха. Атомы азота могут находиться в решетке алмаза в виде изолированных примесей, димеров (A-центров) и более сложных комплексов, состоящих из комбинации нескольких атомов азота и вакансий (V), например N–V–N, 3N–V или 4N–V [1–3]. Последний комплекс, представляющий собой вакансию в тетраэдрическом окружении четырех атомов азота, известен как B-центр. Сложные комплексы обычно образуются в кристалле в результате агрегации N–N-дефектов и вакансий, которые подвижны при высоких температурах ($> 900^\circ\text{C}$), а в случае их распада, например при прохождении дислокации через участок решетки с таким комплексом в результате пластической деформации кристалла, являются источниками простейших однокомпонентных дефектов. Семейство таких дефектов определяет все многообразие оптических

и парамагнитных свойств природных и синтетических алмазов [3]. При замещении атома углерода азотом четыре электрона атома азота участвуют в формировании ковалентных N–C связей, а пятый электрон с неспаренной антисвязывающей орбитали определяет парамагнитные свойства центра. Такой парамагнитный центр со спином 1/2 известен в литературе как P1-центр (или C-центр). Он хорошо идентифицируется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием непрерывного микроволнового излучения X-диапазона (частота $\sim 9-10$ GHz) [4].

Характерной особенностью спектра ЭПР P1-центра является наличие сверхтонкой структуры (СТС), когда помимо основного центрального сигнала ЭПР ($g = 2.0024$) наблюдаются равноудаленные от этого сигнала компоненты (триплет), появление которых вызвано взаимодействием спина неспаренной орбитали с магнитным моментом ядра атома азота N^{14} [4].

Отметим, что P1-центры имеют характерные особенности ЭПР-сигнала, позволяющие их однозначно идентифицировать только в нейтральном зарядовом состоянии. При захвате электрона с P1-центра ближайшими изолированными вакансиями или поверхностными дефектами зарядовое состояние центра изменяется и

он становится непарамагнитным, т.е. не детектируется ЭПР. Пары атомов азота, удаленные на расстояния порядка нескольких постоянных решетки, также не могут быть детектируемы методом ЭПР при образовании пар $N_s^+ \dots N_s^-$ с нулевым спином [5]. Только атомы азота при замещении атомов углерода и нейтральном зарядовом состоянии (N_s^0) проявляются в спектре ЭПР. На практике это достигается лишь при малой концентрации парамагнитного азота в кристаллах, не превосходящей ~ 400 ppm,¹ когда ширина центральной линии ЭПР не превосходит 3–4 Г. Ван Виком с сотрудниками было показано, что увеличение содержания азота в кристалле приводит к уширению линии ЭПР Р1-центра, а ширина центральной линии ЭПР в триplete может служить мерой для оценки содержания Р1-центров в кристалле [6].

Детонационный наноалмаз (ДНА) со средним размером частиц ~ 5 nm синтезируется в процессе подрыва смеси из азотсодержащих взрывчатых компонентов — тринитротолуола и гексогена. Содержание азота в очищенном ДНА может доходить до 1 wt%. Вместе с тем ЭПР-спектр ДНА, получаемый с использованием непрерывного микроволнового излучения X-диапазона, характеризуется одной узкой синглетной линией ($g = 2.0028$, ширина $\Delta H_{pp} = 8.5$ Г) с концентрацией парамагнитных центров $N_{PC} \sim 6-7 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$, а характерные особенности, связанные с СТС сигнала ЭПР от азота замещения, отсутствуют [7]. Такая ситуация характерна для ДНА различных производителей вне зависимости от типа используемых установок, деталей синтеза и метода химической очистки. Еще 8–10 лет назад отсутствие сигналов СТС от ядер азота в ЭПР-спектрах ДНА, т.е. Р1-центров считалось загадкой. Тем не менее сигналы от Р1-центров удавалось наблюдать в ДНА с увеличенным до одного десятка нанометров размером кристаллитов и в ДНА, отожженных в вакууме при $\sim 1300^\circ\text{C}$, с использованием ЭПР-спектрометра непрерывного излучения X-диапазона при низкой (~ 40 К) или даже комнатной температурах [8,9]. Надолинный с соавторами оценили концентрацию Р1-центров в ДНА в ~ 500 ppm путем использования соотношения между шириной линии ЭПР и концентрацией азота, найденного ван Виком [6,9]. Р1-центры также наблюдались в динамически синтезированных поликристаллических алмазах (размер кристаллита $\sim 15-20$ nm) методом импульсного ЭПР в режиме динамической селекции сигнала Р1-центров [10].

Хорошо известно, что в коммерческих синтетических микрокристаллах алмазов крупных размеров ($\sim 100 \mu\text{m}$) с содержанием парамагнитного азота до 150 ppm СТС ЭПР-сигналов от Р1-центров отлично идентифицируется. Однако уменьшение размеров до уровня $\sim 0.1 \mu\text{m}$ приводит к тому, что СТС постепенно размывается и исчезает при достижении среднего размера наночастиц $\sim 20-25$ nm. Такой эффект наблюдался в [11,12]

¹ ppm — одна миллионная часть. Для углеродного вещества 1 ppm примесей азота соответствует весовой концентрации азота в $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ g}^{-1}$, где g означает грамм атомов углерода.

при двухстадийном размоле алмазных микрокристаллитов и последующем фракционировании водной суспензии алмазных наночастиц с выделением супертонкой фракции наночастиц со средним размером < 30 nm. Существенно, что объемное содержание парамагнитного азота во фракции наночастиц при этом оставалось таким же, как и в исходных микрокристаллах алмаза, т.е. ~ 150 ppm. Исчезновение СТС ЭПР-сигнала от Р1-центров по мере размола связывалось в [11] с обменным взаимодействием Р1- и других парамагнитных центров на поверхности алмазных частиц. Предполагалось, что размол кристаллитов приводит к формированию приповерхностной области центров со спином 1/2. В работе Явкина с сотрудниками исчезновение СТС ЭПР-сигнала Р1-центров в аналогичных наночастицах, полученных размолем крупных кристаллов, объясняется альтернативным механизмом — перезарядкой Р1-центров с переносом заряда на поверхностные ловушки [13].

В настоящей работе приводятся результаты исследования ЭПР в монокристаллах алмаза, полученных при спекании нанокристаллов ДНА, и демонстрирующих СТС сигнала ЭПР, характерную для Р1-центров. Спекание осуществляется при высоком давлении и температуре $P \sim 7$ GPa; $T > 1300^\circ\text{C}$, с добавлением к порошку ДНА низкомолекулярного спирта. Такие условия, как показано в [14], приводят к сращиванию нанокристаллов ДНА в алмазные микрокристаллы размером до $1 \mu\text{m}$ по механизму ориентированного присоединения. Рост монокристаллов по механизму ориентированного присоединения изучался в последние годы [15], однако не наблюдался для алмазов. Гипотеза о возможном росте микрокристаллов алмаза именно по такому механизму была высказана нами ранее для объяснения увеличения размеров области когерентного рассеяния рентгеновского излучения в ДНА при НРНТ обработке [16].

2. Образцы и методика эксперимента

Для НРНТ спекания использовались порошки ДНА ФГУП СКТБ „Технолог“ (Санкт-Петербург), которые дополнительно химически очищались в смесях кислот от металлоксидов и ферромагнитных примесей до уровня зольности < 0.07 wt% в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [17].

НРНТ-спекание порошков, пропитанных спиртом (EtOH), осуществлялось в камере высокого давления (7 GPa) в условиях высоких температур ($> 1300^\circ\text{C}$) в течение 10 с. Спекание происходило без добавки металла-катализатора в шихту. Содержание спирта в прессуемом порошке составляло 30–50 wt.% и выбиралось из условия максимального и однородного пропитывания порошка ДНА. Нагрев шихты осуществлялся пропусканием переменного электрического тока (в режиме стабилизации мощности) через графитовый контейнер цилиндрической формы с графитовыми крышками, внутри которого находилась алмазная шихта. Контроль температуры осуществлялся предварительной

Технологические характеристики образцов и параметры основных парамагнитных дефектов со спином 1/2

Образец	Температура спекания при 7 GPa, °C	Диапазон размеров, nm	Ширина центрального сигнала ЭПР (ΔH_{pp}), G	Концентрация парамагнитных дефектов $S = 1/2$ N_{PC} , g ⁻¹	Доля азота замещения в N_{PC}
S1 (прекурсор- наноалмаз)	До НРНТ обработки	~ 5	8.34	$6.3 \cdot 10^{19}$	Оценочно 20–38%
S2	1380	40–200	2.34	$8.2 \cdot 10^{18}$	39%
S3	1500	300–3000	1.68	$1.3 \cdot 10^{19}$	40%
S4	1650	1000–5000	1.32	$3.1 \cdot 10^{18}$	43%

калибровкой для набора значений электрических мощностей, подаваемых на нагреватель. Точность контроля температуры составляла $\pm 70^\circ\text{C}$. После спекания образовавшаяся шихта подвергалась многостадийной химической обработке в бромной кислоте и сепарации в тяжелой жидкости (СВг₃Н) для удаления загрязнений, попадающих в образцы из материала контейнера и нагревателя, т. е. графитоподобной фазы, появляющейся в контейнере после спекания. Укрупнение в результате сращивания частиц ДНА регистрировалось методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и динамического рассеяния света [18]. Полученные кристаллиты/поликристаллы молочно-белого цвета характеризовались сложноограненной структурой с острыми кромками, разнообразием форм и широким диапазоном размеров до $\sim 5 \mu\text{m}$. Маркировка исходного образца ДНА (очищенный прекурсор) и образцов, спеченных при разных температурах, приведена в таблице. Из нее видно, что с ростом температуры спекания размер получаемых алмазных кристаллитов увеличивается от ~ 0.2 до $\sim 1-5 \mu\text{m}$.

Спектры ЭПР-образцов регистрировались при комнатной температуре в X-диапазоне с помощью ЭПР-спектрометра ELEXSYS E-680X „Bruker“ на частоте 9.8 GHz. Порошок в количестве 10–15 mg засыпался в кварцевую трубку (Wilma® quartz (CFQ) EPR tubes, Sigma-Aldrich) с внешним диаметром 4 mm, при этом высота столба порошка в трубке не превышала 15 mm. Открытый конец трубки герметизировался от попадания влаги. Трубка с порошком размещалась в центре камеры микроволнового резонатора. Спектры записывались при мощности микроволнового излучения в диапазоне 0.1 μW –200 mW, амплитуде модуляции 0.1 G, частоте модулирующего магнитного поля 100 kHz, числе накоплений сигнала 1–50, выбираемом при низких мощностях из условий оптимального для регистрации отношения сигнал/шум. Постоянная времени для одного дискретного отсчета составляла 0.020 s, полное время записи спектра для одного прохода в интервале развертки магнитного поля от 3370 до 3670 G — 60 s. Число интервалов дискретизации на спектр выбиралось равным 4096. Пиковая интенсивность ЭПР-сигнала (I_{pp}) и его ширина (ΔH_{pp}) вычислялись в соответствии с определениями

как половина расстояния между ординатами максимума и минимума и расстояние между абсциссами пиков² по оси магнитного поля на спектрах первой производной ЭПР-сигнала. При малых микроволновых мощностях ($P_{MW} < 20 \mu\text{W}$) пиковая интенсивность ЭПР-сигнала следовала линейной зависимости $I_{pp} \sim (P_{MW})^{1/2}$, и искажений сигналов от насыщения зарегистрировано не было. ЭПР-спектры линий шириной $\sim 1.3-2.3 \text{ G}$ записывались в режиме, далеком от перемодуляции. При микроволновых мощностях свыше 100 μW ЭПР-сигналы микрокристаллических образцов демонстрировали насыщение пиковой интенсивности I_{pp} . Концентрации парамагнитных центров в исследуемых образцах оценивались путем двойного интегрирования сигнала ЭПР и отнесения полученной величины к весу образца. В качестве эталона использовался порошок ДНА с известной концентрацией парамагнитных центров, определенной методом статической магнитометрии с помощью СКВИД-магнетометра [19]. Весовая концентрация центров при необходимости записывалась в единицах „ppm“ путем домножения на $(M/N_a) \cdot 10^6$, где M — молярная масса углерода в граммах, а N_a — число Авогадро.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

3.1. ЭПР-спектры ДНА и спеченных наноалмазов. На рис. 1 представлены спектры ЭПР исследованных образцов. ЭПР-спектр S1 характеризуется широким ($\Delta H_{pp} = 8.3 \text{ G}$) синглетным сигналом лоренцевского типа с g -фактором $g = 2.0028$, а спектры S2, S3, S4 имеют триплетную структуру с расщеплением между боковыми сателлитами $\sim 66 \text{ G}$, позволяющую однозначно связать ее с присутствием P1-центров. Интегральная интенсивность лоренцевского сигнала образца S1 соответствует концентрации парамагнитных дефектов со спином 1/2 $N_{PC} = 6.3 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$. Здесь подразумеваются такие возможные дефекты со спином 1/2, связанные магнитным обменом, как изолированный азот замещения в нейтральном состоянии $N_s^{(0)}$, отрицательно заряженные

² В англоязычной литературе — peak-to-peak distance.

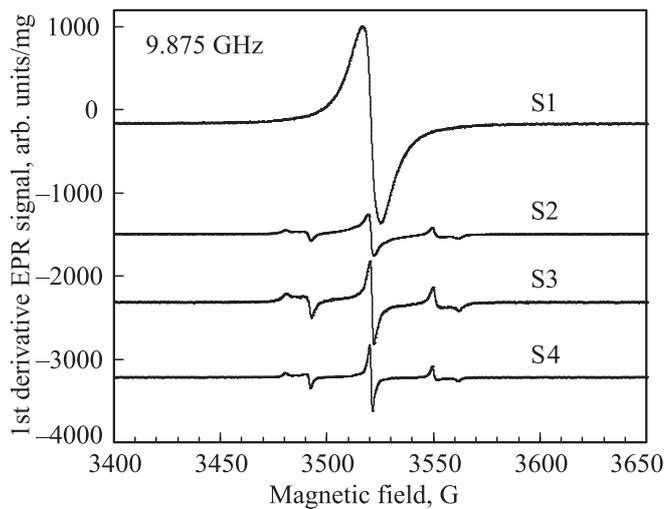


Рис. 1. Спектры ЭПР-порошков ДНА (S1) и спеченных ДНА (S2, S3, S4). Зависимость первой производной сигнала микроволнового поглощения dA_{MW}/dH от величины магнитного поля H . Температура спекания, °С: S2 — 1380, S3 — 1500, S4 — 1650. Микроволновая мощность — $10 \mu\text{W}$, амплитуда модуляции — 0.1 G, постоянная интегрирования — 20.4 ms. Спектры отнесены к единице веса продукта. g -фактор центрального сигнала 2.0026.

вакансии $V^{(-)}$, комплексы вакансий с водородом $V-H$ (Н1-центры) и другие оборванные связи, не образовавшие пар и сложных комплексов. Оценить концентрацию азота замещения в ДНА можно, имея в виду, что отношение концентраций³ более сложных дефектов в ДНА, например азот-вакансионных $NV^{(-)}$ пар и линейных мультивакансий короткой протяженности, оказавшихся в результате детонационного синтеза в кристаллической решетке, хорошо известно [20]. Анализ данных [20] дает в качестве нижней оценки для концентрации изолированных Р1-центров величину 20–38% от полного числа всех парамагнитных дефектов со спином 1/2 в ДНА, или 270–500 ppm. На рис. 2, а ЭПР-спектры образцов S2, S3, S4 приведены в интегральном представлении, т. е. после интегрирования сигнала первой производной по магнитному полю. Из рис. 2, а видно, что вклады обоих низко- и высокополевых компонент в интегральные интенсивности ЭПР-сигналов образцов S2, S3, S4 относительно велики. Нормировка интегральной интенсивности ЭПР-сигнала на вес позволяет проследить падение концентрации парамагнитных центров при НРНТ-спекании ДНА и выявить изменения в ЭПР-сигналах Р1-центров в кристаллитах микронных размеров по мере их роста. Как оказалось, интегральная концентрация парамагнитных дефектов всех типов со спином 1/2 уменьшается при первоначальном спекании ДНА примерно на поря-

³ В [20] путем анализа спектров ЭПР было показано, что в ансамбле частиц ДНА количество мультивакансионных триплетных центров (ЭПР-сигнал с $g_1 = 4.00$) превалирует над количеством $NV^{(-)}$ центров (ЭПР-сигнал с $g_2 = 4.26$) с отношением 5:1. При этом концентрация $NV^{(-)}$ центров в ДНА оказывается равной ~ 2.4 ppm.

док: от $\sim 6.3 \cdot 10^{19} \text{g}^{-1}$ (образец S1) до $\sim 8.2 \cdot 10^{18} \text{g}^{-1}$ (образец S2) (см. таблицу). Увеличение температуры спекания в интервале от 1380 до 1650°С приводит к дальнейшему трехкратному уменьшению интегральной интенсивности полного ЭПР-сигнала и, следовательно, полной концентрации парамагнитных центров всех типов, и к двукратному уменьшению ширины его центральной части. В рамках гипотезы о неоднородном распределении парамагнитных центров можно предположить, что центральная часть ЭПР-сигнала в образцах S2, S3, S4 состоит из двух лоренцианов разной ширины и обусловлена присутствием двух типов парамагнитных дефектов с близкими g -факторами. Первая группа состоит из изолированных Р1-центров, локализованных в протяженных областях решетки алмаза с низкой дефектностью, а вторая — из оборванных связей в дефектных областях, связанных с поверхностью кристаллитов и границами зерен, где локальная концентрация дефектов всех типов со спином $S = 1/2$ может быть велика (до $\sim 9 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Предполагается, что в приповерхностных областях кристаллитов и границ зерен дефекты с оборванными связями сосредоточены в такой большой

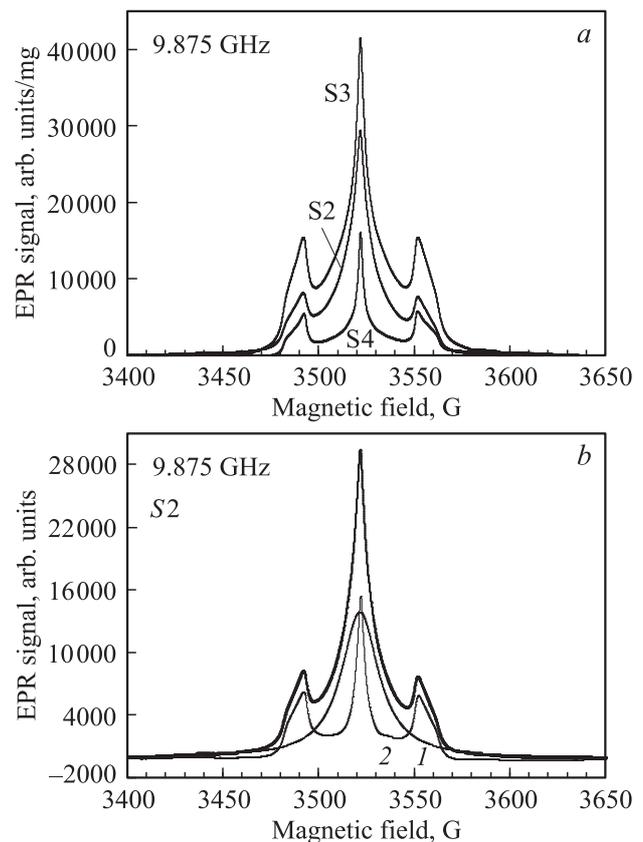


Рис. 2. Спектры ЭПР-порошков спеченных ДНА (образцы S2, S3, S4) после интегрирования сигнала первой производной dA_{MW}/dH по величине магнитного поля (а) и пример разложения ЭПР-сигнала образца S2 на „широкую“ центральную линию (контур 1) и „узкую“ линию (контур 2) с боковой сверхтонкой структурой (b). Спектры на панели (а) отнесены к единице веса продукта.

локальной концентрации (неоднородное распределение центров, скопления дефектов на наномасштабе), что их ЭПР-сигнал характеризуется широкой линией (~ 10 G) за счет диполь-дипольного и обменного взаимодействия магнитных моментов спинов. В качестве примера на рис. 2, *b* показано разложение ЭПР-спектра образца S2 на два сигнала — „широкий“ лоренцевского типа (контур 1) и „узкий“ центральный с боковыми низко- и высокополюсовыми компонентами от СТС сигнала ЭПР парамагнитного азота (контур 2). „Широкий“ сигнал (контур 1) обусловлен собственными дефектами всех типов (оборванные связи и вакансии), локализованными в приповерхностных областях встроенных в кристалл частиц ДНА и на границах зерен спекаемых нанокристаллитов. Резкое уменьшение интегральной интенсивности полного сигнала ЭПР в ряду S1, S2, S3, S4 связано, по нашему мнению, как с уменьшением числа парамагнитных дефектов, расположенных на поверхности кристаллитов и границах зерен, в результате укрупнения/срачивания кристаллитов, так и с дальнейшим падением концентрации парамагнитного азота. Концентрация последнего уменьшается в той же степени вместе с полной концентрацией парамагнитных центров в процессе срачивания нанокристаллитов ДНА в интервале температур спекания 1380–1650°C (таблица, правая колонка). Концентрация парамагнитных центров в образце S4 составляет около $3.1 \cdot 10^{18} \text{ g}^{-1}$ (или $\sim 62 \text{ ppm}$), т.е. составляет $\sim 4.9\%$ от N_{PC} в ДНА (см. таблицу). Двухконтурный анализ ЭПР-спектра показывает присутствие P1-центров в микрокристаллах S4 на уровне $\sim 30 \text{ ppm}$. В пользу уменьшения полного числа парамагнитных дефектов в ряду образцов S2, S3, S4 дополнительно говорит и уменьшение ширины линии ЭПР центрального сигнала ($g = 2.0026$) от $\sim 2.3 \text{ G}$ до $\sim 1.3 \text{ G}$ с ростом температуры спекания. Центральная линия становится уже за счет уменьшения диполь-дипольного и обменного воздействия от парамагнитных центров всех типов, т.е. „газа“ парамагнитных спинов 1/2 разной природы, случайным образом распределенных в объеме спеченных микрокристаллитов.

Большие интегральная интенсивность и ширина ЭПР-сигнала для исходного образца S1 означают, что преобладающий вклад (до 65–80%) в концентрацию парамагнитных центров ДНА дают оборванные связи от собственных дефектов в приповерхностных областях. Последние заглублены на расстояние не более двух-трех постоянных решетки от поверхности, а P1-центры, по-видимому, распределены случайным образом во всем внутреннем объеме алмазной наночастицы размером 5 nm. В пользу этого говорят результаты работы [21]. В последней методом спиновых меток (Cu^{2+} , $S = 1/2$) было показано, что основная часть парамагнитных центров в ДНА залегает на небольшой (до 1.5 nm) глубине от поверхности частицы. При этом парамагнитная система характеризуется двумя типами центров — мелкого залегания и глубокого. Естественно предположить, что парамагнитный азот, распределенный

преимущественно в объеме наночастицы, не подвергается структурным изменениям и кластеризации при НРНТ-спекании. В условиях высоких давлений (7 GPa) и температур (1300–1650°C) алмазная решетка сама по себе стабильна и не должна претерпевать за короткое время ($\sim 10 \text{ s}$) каких-либо структурных изменений, приводящих к существенному изменению концентрации дефектов, если она окружена химически инертной средой.⁴ В случае реакционно-активной среды или среды состава C–H–O в сверхкритических условиях это может не выполняться и приповерхностные слои частиц ДНА могут подвергаться структурным изменениям, включая и рекристаллизацию [22].

3.2. ЭПР-спектры в режиме насыщения. Фоновое содержание парамагнитных центров неазотного происхождения в микрокристаллах S2, S3, S4 хорошо иллюстрируется кривыми зависимости пиковой интенсивности основного ЭПР-сигнала (I_{pp}) от микроволновой мощности (рис. 3). ЭПР-сигнал от парамагнитного азота быстро насыщается уже при мощностях микроволнового излучения в 100–200 μW (рис. 3). Рост пиковой интенсивности ЭПР-сигнала (I_{pp}) при больших мощностях ($> 400 \mu\text{W}$) связан с ростом второго, более широкого и „медленно-насыщающегося“ фонового ЭПР-сигнала от центров неазотного происхождения, связанных с оборванными связями и вакансиями в интерфейсных областях и на границах зерен алмазных кристаллитов. При этом, с ростом температуры спекания кристаллитов заметный рост ЭПР-сигнала неазотного происхождения начинается при больших микроволновых мощностях (P_{MW}), в частности с мощности $\sim 2 \text{ mW}$ для микрокристаллов S4 (кривые S1–S4 на рис. 3). На рис. 4, *a* показано резкое уширение ЭПР-сигналов в микрокристаллах S3 и S4 (в ~ 9 раз) за счет роста фонового широкого ЭПР-сигнала с увеличением P_{MW} при $P_{MW} > 400 \mu\text{W}$. В свою очередь на рис. 4, *b* показано изменение формы результирующего ЭПР-сигнала в результате роста интенсивности второго широкого фонового ЭПР сигнала в микрокристаллах S4 при увеличении P_{MW} и его перерастания насыщающегося азотного сигнала по интенсивности.

Из сравнения кривых насыщения, приведенных на рис. 3 для ряда образцов, построенных в широком интервале P_{MW} (до 160 mW), следует, что наиболее крупные микрокристаллы S4 имеют заметное фоновое количество неидентифицируемых парамагнитных центров общего происхождения ($\sim 10^{18} \text{ g}^{-1}$). Их количество велико по сравнению с таковым для образца референтного микрокристаллического алмаза SDB 1085, изготовленного методом НРНТ в компании „Element Six“ (Ирландия). В последнем, как и в других материалах серии SDB, не обнаруживаются „медленно насыщающиеся“

⁴ Авторами настоящей работы было обнаружено, что в таких же НРНТ-условиях кристаллическая решетка ДНА не меняется при спекании в матрице из меди, где доля алмазной фазы не превышает 20 wt%. Концентрация парамагнитных центров в ДНА не изменяется при таком воздействии.

ся“ фоновые ЭПР-сигналы от спинов $S = 1/2$ неазотного происхождения (рис. 3).

В результате аппроксимации кривых насыщения, представленных на рис. 3, в интервале 2.5–160 мВт насыщающимися и ненасыщающимися ($\sim \sqrt{P_{MW}}$) трендами количество остаточных „медленно насыщающихся“ центров в S3 и S4 оценивается как $\sim 60\%$ и $\sim 57\%$ от полного числа парамагнитных центров в этих образцах соответственно. В сумме с процентными долями изолированных P1-центров, приведенными в таблице, это составляет 100%, что свидетельствует о корректности подхода, предложенного в работе, по разделению парамагнитных центров $S = 1/2$ на азотные и другие со значительно более короткими временами (< 10 ns) спин-спиновой релаксации.

Времена T_2 спин-спиновой релаксации P1-центров в микрокристаллах S2, S3, S4, определяемые из ширины линий ЭПР ΔH_{pp} , равны соответственно 28, 39 и 50 ns. Времена спин-решеточной T_1 релаксации этих же центров, определяемые из кривых насыщения $I_{pp}(\sqrt{P_{MW}})$, оказываются примерно на два порядка больше и равны ~ 2 , ~ 10 и $\sim 15 \mu s$ соответственно. Времена спин-решеточной релаксации центров определялись по методикам, описанным в [23,24]. Для сравнения, в случае ДНА, время спин-решеточной релаксации парамагнитных центров, преобладающих в алмазной матрице, $T_1 = 50$ ns, а спин-спиновой — около 8 ns.

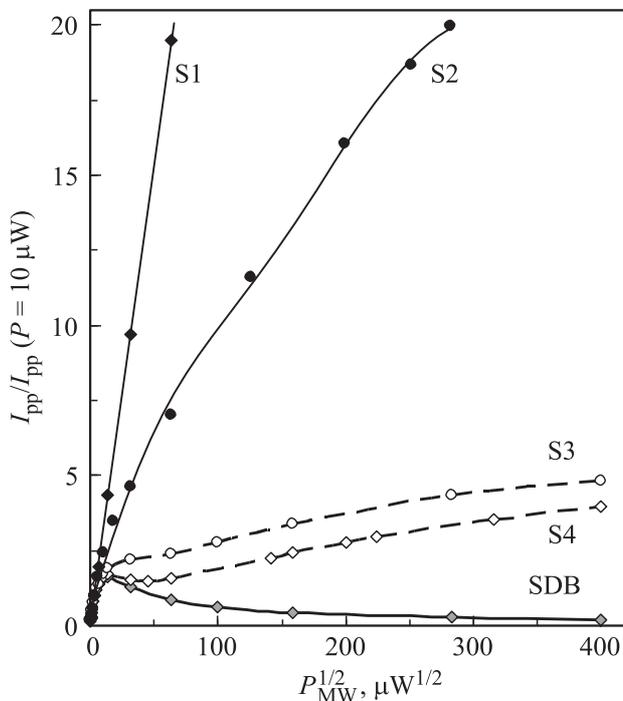


Рис. 3. Кривые насыщения пиковой интенсивности сигнала ЭПР I_{pp} от корня из микроволновой мощности в диапазоне от 0 до 160 мВт для ДНА (S1), порошков спеченных ДНА (образцы S2, S3, S4) и референтного микрокристаллического алмазного порошка SDB 1085 (Element Six™) с концентрацией P1-центров ~ 130 ppm.

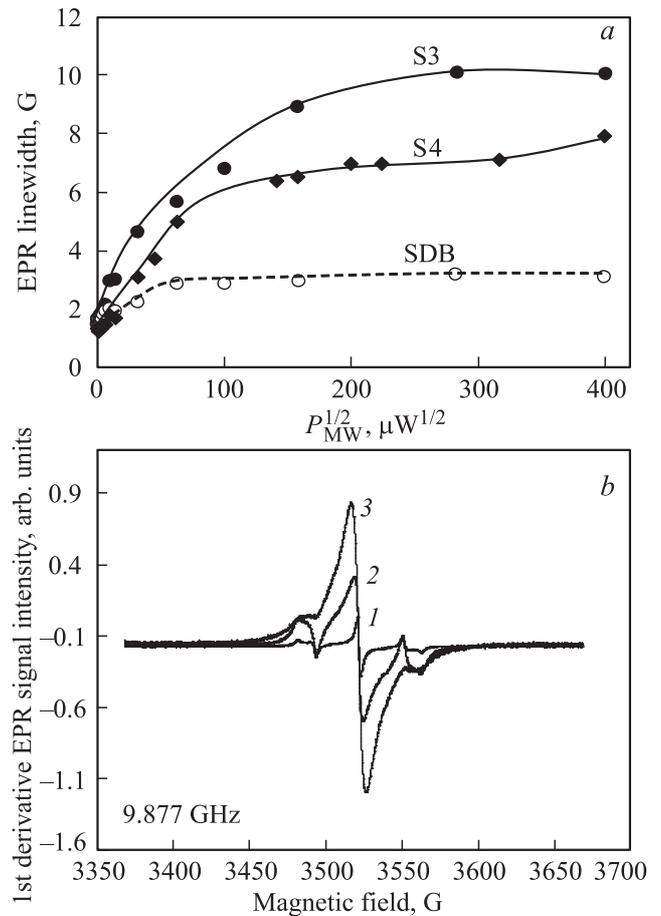


Рис. 4. Структурные искажения ЭПР-сигнала P1-центров с ростом мощности микроволнового излучения P_{MW} . a) Зависимость ширины линии ЭПР центральной линии сигнала ($g \approx 2.0026$) от P_{MW} для трех разных образцов алмазов НРНТ-синтеза. Светлые кружки — SDB1085, ромбы — S4, темные кружки — S3. b) Триплетная структура ЭПР-сигнала образца S3 при трех разных значениях P_{MW} : 1 — 0.01 мВт, 2 — 4 мВт, 3 — 160 мВт. Частота 9.8766 GHz, модуляция 0.1 G, усиление 45 dB.

Из вышеизложенного понятно отсутствие СТС в сигнале ЭПР от P1-центров в исходном ДНА. Причиной этого является сильное обменное взаимодействие парамагнитного азота с окружающими парамагнитными центрами, локализованными вблизи поверхности ДНА в преобладающей концентрации до 1000 ppm. Обменное взаимодействие в кластерах парамагнитных центров нивелирует их индивидуальность и обуславливает широкую синглетную линию ЭПР в соответствии с гипотезой, высказанной в [11].

3.3. Механизм трансформации парамагнитных центров. По результатам проведенных ЭПР исследований может быть предложена следующая модель трансформации парамагнитных центров при НРНТ-спекании ДНА. При ориентированном сращивании нанокристаллитов существенно уменьшается число центров, расположенных вблизи поверхностей этих кри-

сталлитов и на границах межзерен. Это подразумевает, что рост кристаллов в процессе спекания происходит без растворения и рекристаллизации ядер наноалмазов, хотя и допускается, что в процессе ориентированного присоединения может происходить рекристаллизация поверхностного слоя (толщиной до двух-трех постоянных решеток). Заращивание дефектов и сращивание дефектных поверхностей соседних кристаллитов, по-видимому, происходит в результате добавок в шихту дополнительных низкомолекулярных углеводородных материалов состава C–H–O, легко расщепляющихся на фрагменты при высоких температурах и поставляющих атомы углерода и водорода (в форме диссоциированных молекулярных структурных единиц) в дефектные места алмазной решетки в области межзеренных границ. Атомарный водород при этом может насыщать оборванные связи парамагнитных дефектов вакансионной природы. Отметим, что без добавок углеводородных материалов указанные эффекты не наблюдаются, и укрупнения кристаллитов не происходит.

По-видимому, в процессе спекания ДНА в условиях высоких температур (при $P = 7$ ГПа, $T > 1500^\circ\text{C}$) также может происходить уменьшение концентрации P1-центров за счет их растущей подвижности в кристаллической решетке и объединения в близкие пары по схеме $P1 + P1 \rightarrow A$. Здесь имеется в виду, что A-центр, димер, образуемый двумя атомами азота, оказавшимися в ближайших узлах в ковалентной решетке алмаза, является парамагнитным дефектом [5,25]. Также возможно дальнейшее агрегирование азотных пар в крупные комплексы по схеме $A + A \rightarrow B$ и даже протяженные макродефекты агрегационного типа. Такие процессы наблюдались при НРНТ-обработке природных и искусственных алмазов и хорошо описаны в литературе [26,27].

4. Заключение

Появление сверхтонкой структуры сигнала ЭПР, связанной с „парамагнитным азотом“ (P1-центрами), в спектрах спеченного в условиях высоких давлений и температур порошка ДНА объясняется ростом алмазных монокристаллов субмикронных и микронных размеров из нанокристаллов ДНА, происходящим по механизму ориентированного присоединения и сращивания в результате введения низкомолекулярных спиртов. При таком росте и укрупнении кристаллов существенно уменьшается концентрация парамагнитных центров в поверхностных слоях сращиваемых частиц ДНА, наличие которых препятствует обнаружению сверхтонкой структуры сигнала P1-центров.

Концентрация парамагнитных центров во внутреннем объеме частиц ДНА и в приповерхностных областях ДНА уменьшается до уровня $\sim 3.1 \cdot 10^{18} \text{ g}^{-1}$ ($\sim 60 \text{ ppm}$), при обработке при $T = 1650^\circ\text{C}$. Последнее обуславливает успешную идентификацию P1-центров в микрокристаллах, полученных при НРНТ спекании, доля

которых составляет не менее $\sim 40\%$ от полного числа парамагнитных центров. Увеличение температуры спекания от ~ 1400 до 1650°C приводит к трехкратному уменьшению концентрации P1-центров в микрокристаллах в результате их агрегации в крупные непарамагнитные комплексы.

Указанным методом может осуществляться контроль эффективности процесса спекания алмазных кристаллитов.

Список литературы

- [1] J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk. Rep. Prog. Phys. **41**, 1201 (1978).
- [2] W.R. Taylor, A.L. Jaques, M. Ridd. Am. Mineralogist **75**, 1290 (1990).
- [3] A.M. Zaitsev. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2001). 503 p.
- [4] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher. Phys. Rev. **115**, 1546 (1959).
- [5] K.M. Etmimi, M.E. Ahmed, P.R. Briddon, J.P. Goss, A.M. Gsica. Phys. Rev. B **79**, 205207 (2009).
- [6] J.A. van Wyk, E.C. Reynhardt, G.L. High, I. Kiflawi. J. Phys. D **30**, 1790 (1997).
- [7] A.I. Shames, A.M. Panich, W. Kempinski, A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova, A.T. Dideikin, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitski, E. Osawa, M. Ozawa, A.Ya. Vul'. J. Phys. Chem. Solids **63**, 1993 (2002)
- [8] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, А.А. Солтамова, А.Я. Вуль, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, М.Х. Салахов. Письма в ЖЭТФ **89**, 8, 473 (2009).
- [9] V.A. Nadolinny, V.V. Golushko, Yu.N. Palyanov, V.S. Shatsky, S.I. Moseenkov, O.P. Yuryeva, A.M. Volodin. Appl. Magn. Res. **39**, 295 (2010).
- [10] S.B. Orlinskii, R.S. Bogomolov, A.M. Kiyamova, B.V. Yavkin, G.M. Mamin, S. Turner, G. Van Tendeloo, A. Shiryayev, I.I. Vlasov, O. Shenderova. Nanosci. Nanotechnol. Lett. **3**, 1, 1 (2011).
- [11] A.M. Panich, N.A. Sergeev, A.I. Shames, V.Yu. Osipov, J.P. Boudou, S.D. Goren. J. Phys.: Condens. Matter. **27**, 7, 072203 (2015).
- [12] A.I. Shames, V.Yu. Osipov, J.P. Boudou, A.M. Panich, H.J. von Bardeleben, F. Treussart, A.Ya. Vul'. J. Phys. D **48**, 15, 155302 (2015).
- [13] B.V. Yavkin, G.V. Mamin, M.R. Gafurov, S.B. Orlinskii. Electronic J. **17**, 1, 15101 (2015).
- [14] Ф.М. Шахов, С.В. Кидалов, Р.А. Бабунц, Д.А. Саксеев, А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль. Патент РФ № 2576055. (2016).
- [15] Q. Zhang, S.-J. Liu, S.-H. Yu. J. Mater. Chem. **19**, 191 (2009).
- [16] S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, A.Ya. Vul', A.N. Ozerin. Diam. Relat. Mater. **19**, 7–9, 976 (2010).
- [17] A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul'. Nanosci. Nanotechnol. Lett. **3**, 68 (2011).
- [18] С.В. Кидалов, А.В. Швидченко, А.Н. Смирнов, В.В. Соколов, Ф.М. Шахов, М.А. Яговкина, А.Я. Вуль. Письма в ЖТФ **43**, 1, 21 (2017).
- [19] V.Yu. Osipov, A.I. Shames, T. Enoki, K. Takai, M.V. Baidakova, A.Ya. Vul'. Diam. Relat. Mater. **16**, 12, 2035 (2007).

- [20] A.I. Shames, V.Yu. Osipov, H.J. von Bardeleben, A.Ya. Vul'. *J. Phys.: Condens. Mater.* **24**, 22, 225302 (2012).
- [21] A.I. Shames, V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskiy, E. Ōsawa, A.Ya. Vul'. *Diam. Relat. Mater.* **20**, 318 (2011).
- [22] T.D. Varfolomeeva, A.G. Lyapin, S.V. Popova, N.F. Borovikov, I.P. Zibrov, V.V. Brazhkin. *Inorganic Mater.* **52**, 4, 351 (2016).
- [23] M. Rovere, S. Porro, S. Musso, A. Shames, O. Williams, P. Bruno, A. Tagliaferro, D.M. Gruen. *Diam. Relat. Mater.* **15**, 1913 (2006).
- [24] L.B. Casabianca, A.I. Shames, A. M. Panich, O. Shenderova, L. Frydman. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 19041 (2011).
- [25] R. Jones, J.P. Goss, H. Pintoc, D.W. Palmer. *Diam. Relat. Mater.* **53**, 35 (2015).
- [26] I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev. *HPHT-Treated Diamonds*. *Diamonds Forever. Springer Series in Materials Science* 181, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2013). 2013, XIX, 257 p.
- [27] T. Evans. Aggregation of nitrogen in diamond. In: *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* / Ed. J.E. Field. Academic, London (1992). 259–90 p.