

## Близкий порядок в облученных алмазах

С. С. Агафонов, В. П. Глазков, В. А. Николаенко, В. А. Соменков<sup>1)</sup>

Российский научный центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 декабря 2004 г.

Методом дифракции нейтронов установлено, что по мере изменения плотности в облученных алмазах происходит переход из алмазоподобной аморфной структуры в графитоподобную. Переход происходит при плотности  $\rho \approx 2.7\text{--}2.9\text{ г}/\text{см}^3$  и сопровождается резким изменением электросопротивления.

PACS: 61.43.Eг, 61.82.-d

В последнее время все больший интерес представляет изучение структурных изменений и фазовых переходов в стеклах и жидкостях, происходящих при изменении объема [1]. Эти изменения обнаружены в различных системах, в частности, в  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др. [2–8]. Они сводятся к изменению функции радиального распределения под действием высоких давлений и связаны с увеличением координационного числа в первых координационных сферах (от 4 до 6 в  $\text{GeO}_2$ ) в системах, где оно невелико. Можно предположить, что аналогичное явление, выражющееся в существовании различных структурных форм неупорядоченного состояния и получившее название полiamорфизма, может иметь место и при других способах изменения объема, в частности, при облучении кристаллов после их радиационной аморфизации. Увеличение объема при реакторном облучении велико и может достигать нескольких десятков процентов при достаточно больших флюенсах нейтронов [9], что эквивалентно созданию “отрицательного” давления в десятки и даже сотни ГПа.

В связи с этим цель данной работы заключалась в том, чтобы с помощью дифракции нейтронов выяснить, какие структурные изменения происходят в облученном алмазе при изменении его плотности.

В качестве образцов использовали порошки естественного алмаза со средним размером частиц от 14–20 мкм до 0.5 мм, облученные в бериллиевом блоке реактора МР, охлаждаемом проточной водой, до флюенса  $1.51 \cdot 10^{21}$  (175 суток при потоке нейтронов  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  с энергией  $> 0.18 \text{ МэВ}$ ). Облученные порошки оказались сильно неоднородными по плотности и были разделены на 10 фракций в растворе Клеричи с дистиллированной водой в диапазоне плотностей от 3.24 до 2.05 г/см<sup>3</sup> (с точностью не хуже 2%) [10]. Дифракционные эксперименты проводили на дифрактометре ДИСК [11] на реакторе ИР-8 при

мощности 4.5 МВт. Длина волны монохроматических нейтронов составляла 1.667 Å. Исследование подвергались образцы отдельных фракций массой 50–100 мг [12].

Из полученных результатов, представленных на рис.1, видно, что по мере уменьшения плотности про-

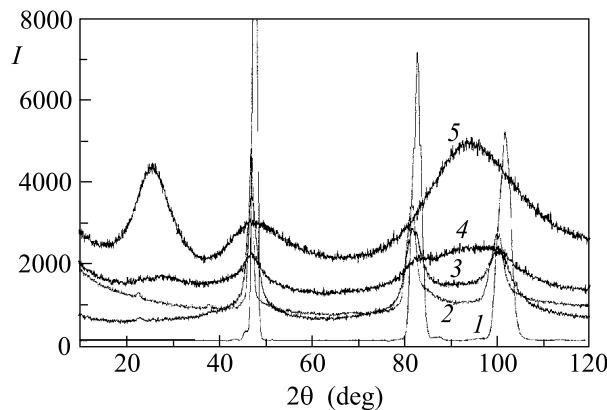


Рис.1. Переход из алмазоподобного стекла в графитоподобное при изменении плотности. 1 – initial diamond, 2 – 3.38 г/см<sup>2</sup>, 3 – 3.10 г/см<sup>2</sup>, 4 – 2.68 г/см<sup>2</sup>, 5 – 2.11 г/см<sup>2</sup>

исходит уширение дифракционных линий алмаза, перекрытие “хвостов” дифракционных линий и образование “гало”, соответствующего образованию мелкокристаллического (“аморфного”) материала алмазоподобного типа. При дальнейшем уменьшении плотности на дифракционной картине появляется новое “гало”, интенсивность которого постепенно возрастает, а положение соответствует положению первого максимума на дифрактограмме облученного графита [13] или аморфного углерода (активированный уголь) (рис.2а). Отсутствие малоуглового рассеяния (при  $q < 2 \cdot 10^{-2}$ ) от всех образцов свидетельствует об их однородности в масштабах 2–3 нм. Полученные результаты можно трактовать как полiamорфный переход из алмазоподобного в графитоподобное

<sup>1)</sup>e-mail: somenkov@issph.kiae.ru

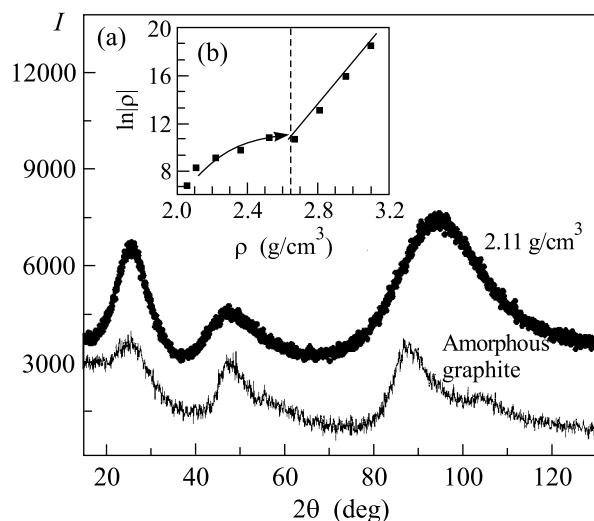


Рис.2. (а) Сравнение дифракционной картины облученного алмаза низкой плотности ( $2.11 \text{ г}/\text{см}^3$ ) с дифракционной картиной аморфного графита; (б) поведение электросопротивления в зависимости от плотности

стекло, происходящий при уменьшении плотности и связанный, по-видимому, с уменьшением числа ближайших соседей в первой координационной сфере с 4 до 3 (в отличие от его увеличения при высоких давлениях). Этот переход сопровождается изменением электросопротивления порошков, измеренного с помощью прижимных контактов (рис.2б), при этом общее изменение сопротивления составляет 6 порядков величины в изученном диапазоне плотности и соответствует переходу из диэлектрического в металлическое состояние. “Критическая” плотность, то есть плотность, при которой происходит переход, составляет  $\rho \approx 2.7\text{--}2.9 \text{ г}/\text{см}^3$  как по данным дифракционных измерений, так и по измерению электросопротивления.

Поскольку полiamорфный переход происходит между неупорядоченными фазами при низкой температуре, то, в отличие от полиморфных превращений в кристаллическом состоянии, роль энтропии не слишком велика и переход обусловлен изменением внутренней энергии, как это показано схематически на рис.3. Из рис.3 видно, что переход между аморфными фазами (алмазоподобной и графитоподобной) связан с существованием их кристаллических аналогов, отличающихся по плотности и координационному числу, так что полiamорфизм тесно связан с полиморфизмом, а критическая плотность перехода соответствует седловой точке и примерно равна средней плотности кристаллических аналогов. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место и в аморфных фазах высокого давления ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

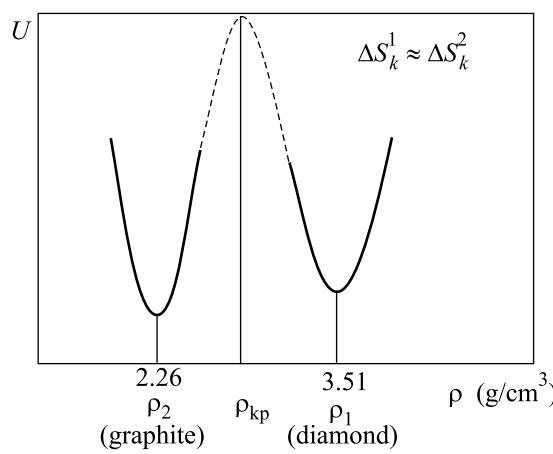


Рис.3. Изменение внутренней энергии  $U$  при полiamорфном переходе в зависимости от плотности.  $\Delta S_k$  – конфигурационная энтропия,  $\rho_{kp} \approx 2.7 \text{ г}/\text{см}^3$

и др.). Переходы с изменением координационного числа (тетра-окта) характерны и для “решеточной жидкости” – растворов водорода в металлах [14], где они происходят при изменении температуры, давления и концентрации внедренных атомов [15, 16]. Наконец, недавно было обнаружено нечто подобное при отжиге радиационно аморфизированных гидридов фуллеренов [17]. Поэтому не исключено, что полiamорфные переходы представляют собой не такое уж редкое явление при достаточно больших изменениях плотности. При этом воздействие давления ( $\Delta V < 0$ ) и облучения ( $\Delta V > 0$ ) позволяет изменять плотность в весьма широких пределах (до 2–4 раз).

Дальнейшие эксперименты с облученными алмазами при высоких давлениях и температурах должны показать, является ли наблюдаемый переход обратимым при уменьшении объема или происходит кристаллизация аморфных фаз в стабильные или метастабильные структуры.

Работа поддержана Российской фондом фундаментальных исследований (грант # 03-02-17387) и программой “Нейтронные исследования конденсированных сред”.

1. C. Benmore and J. Siewenie, Neutron News **15**, 16 (2004).
2. M. A. Floriano, Y. P. Handa, D.D.Klug et al., J. Chem. Phys. **91**, 7187 (1989).
3. O. J. Mishima, J. Chem. Phys. **100**, 5910 (1994).
4. A. M. Balagurov, O. I. Barkalov, A. I. Kolesnikov et al., JETP Lett. **53**, 30 (1991).
5. E. G. Ponyatovsky, High Pres. Res. **17**, 157 (2000).

6. S. Sampath, C. J. Benmore, K. M. Lantzky et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 115502 (2003).
7. C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Urquidi et al., *Science* **297**, 1320 (2002).
8. E. V. Antonov, O. I. Barkalov, V. K. Fedotov et al., *Phys. Rev. B* **62**, 3130 (2000).
9. E. R. Vance, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 257 (1971).
10. М. Я. Кац, *Новые методы исследования минералов в гравитационном поле*, М.: Наука, 1966, с. 162.
11. V. P. Glazkov, I. V. Naumov, V. A. Somenkov et al., *Nucl. Instr. Methods A* **264**, 367 (1988).
12. В. А. Николаенко, О. О. Забусов, С. С. Агафонов и др., *XVIII Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния*, Тезисы докладов, 12–16 октября 2004, Заречный, Россия, с. 93.
13. П. А. Платонов, О. К. Чугунов, С. И. Алексеев и др., Препринт ИАЭ-2266, М., 1973.
14. V. A. Somenkov and S. Sh. Shilstein, *Progr. in Material Science* **24**, 267 (1979).
15. В. А. Соменков, А. В. Иродова, С. Ш. Шильштейн, *ФТТ* **28**, 3200 (1986).
16. Y. Fukai, *J. Alloys and Compounds* **231**, 35 (1995).
17. В. И. Воронин, В. П. Глазков, Б. Н. Гошицкий и др., *XVII совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния*, Тезисы докладов, 14–19 октября 2002 г., Гатчина, с. 169.