

УПОРЯДОЧЕНИЕ НЕСКОМПЕНСИРОВАННЫХ СПИНОВЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНОВ В РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗАХ

Н.А. Поклонский¹⁾, И.А. Свито¹⁾, С.А. Вырко¹⁾, О.Н. Поклонская¹⁾, А.И. Ковалев¹⁾,
А.К. Мартьянов²⁾, М.В. Козлова³⁾, А.В. Хомич⁴⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, poklonski@bsu.by, kovalevai@bsu.by

²⁾Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, art.martyanov@gmail.com

³⁾Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия, marija-kozlova@yandex.ru

⁴⁾Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, alex-khomich@mail.ru

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы процессы аморфизации и графитизации алмазов при их облучении быстрыми реакторными нейтронами. Исследовано влияние восстановительных отжига на спектры КРС облученного нейтронами природного алмаза с максимально высоким докритическим уровнем радиационного повреждения. Магнитные измерения кристаллических зерен природного алмаза до и после облучения быстрыми нейтронами показали, что трансформации в спектрах КРС сопровождаются увеличением магнитной восприимчивости и переходом из диамагнитного в ферромагнитное состояние с температурой Кюри-Вейсса ≈ 100 К. Дана оценка энергии обменного магнитного взаимодействия некомпенсированных спинов ≈ 1.1 мэВ. Обнаружен гистерезис магнитной восприимчивости $\chi(B)$ облученных зерен природного алмаза при температуре 1.7 К.

Ключевые слова: облучение быстрыми нейтронами; зерна природного алмаза; ферромагнитное упорядочение некомпенсированных спинов; магнитный момент.

ORDERING OF UNCOMPENSATED SPIN MOMENTS OF ELECTRONS IN IRRADIATION-MODIFIED DIAMONDS

N.A. Poklonski¹⁾, I.A. Svito¹⁾, S.A. Vyrko¹⁾, O.N. Poklonskaya¹⁾, A.I. Kovalev¹⁾,
A.K. Martyanov²⁾, M.V. Kozlova³⁾, A.V. Khomich⁴⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
poklonski@bsu.by, kovalevai@bsu.by

²⁾Prokhorov Institute of General Physics RAS,
38 Vavilova Str., 117942 Moscow, Russia, art.martyanov@gmail.com

³⁾Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia, marija-kozlova@yandex.ru

⁴⁾Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia, alex-khomich@mail.ru

The processes of amorphization and graphitization of natural diamonds during their irradiation with fast reactor neutrons were studied by the method of Raman spectroscopy. The effect of restorative annealing runs on the Raman spectra of neutron-irradiated natural diamond with the highest subcritical level of radiation damage was studied. Magnetic measurements of crystalline grains of natural diamond before and after irradiation with fast neutrons showed that transformations in the Raman spectra are accompanied by an increase in the magnetic susceptibility and a transition from a diamagnetic to a ferromagnetic state with a Curie–Weiss temperature ≈ 100 K. The energy of the exchange magnetic interaction of uncompensated spins is estimated to be ≈ 1.1 meV. A hysteresis of the magnetic susceptibility $\chi(B)$ of irradiated natural diamond grains at a temperature of 1.7 K is observed.

Keywords: irradiation with fast neutrons; natural diamond grains; ferromagnetic ordering of uncompensated spins; magnetic moment.

Введение

Редко какой из химических элементов имеет такое разнообразие свойств, иногда прямо противоположных, которые присущи углероду [1]. Чистые, беспримесные кристаллы алмаза и графита не обладают свойствами постоянного магнита, однако консолидированные дефекты их кристаллической структуры с нескомпенсированными магнитными моментами электронов [2] могут вести себя как очаги ферромагнитной фазы. Атомы углерода обладают склонностью к изменению типа гибридизации своих валентных орбиталей. Так, в работе [3] теоретически предсказано наличие ферромагнетизма у полностью углеродных образцов, у которых доли sp^3 - и sp^2 -углерода составляют по 50%.

Ферромагнетизм с температурой Кюри около 500 К был обнаружен в ультратонких слоях Q-углерода с преимущественно аморфной структурой [4], который образуется при «расплавлении» и быстром охлаждении алмаза после воздействия лазерных импульсов наносекундной длительности. Доля sp^3 -углерода в Q-углероде составляет от 75 до 85%, а остальные атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации [4]. Недавно при измерениях на СКВИД-магнетометре подтвержден ферромагнетизм в напыленной в высокочастотном разряде углеродной пленке [5], который также объяснен изменениями соотношения sp^2/sp^3 -углерода.

Алмаз считается перспективным материалом высокотемпературной электроники и спинтроники. Слабые спин-орбитальные и сверхтонкие взаимодействия в алмазе способствуют большой длине диффузии и времени когерентности электронного спина и, следовательно, создают необходимые условия для манипуляции спином. Облучение алмазов быстрыми реакторными нейтронами, модифицирующими их свойства по всему объему, является одним из путей формирования магнитного состояния в алмазах. В работе [6] методом стационарного электронного спинового резонанса (ЭСР) в облученной реактор-

ными нейтронами (флюенсом $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) пластинке поликристаллического осажденного из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) алмаза при комнатной температуре в отсутствие подсветки обнаружены метастабильные спиновые состояния (типа спинового стекла).

Цель работы – исследовать влияние облучения быстрыми реакторными нейтронами на комбинационное рассеяние света (КРС) и магнитное состояние кристаллических зерен природных алмазов.

Материалы и методы исследования

В работе исследованы магнитные и оптические свойства природных и CVD алмазов, облученных быстрыми нейтронами в ядерных реакторах Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [7] и в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М Института физики металлов УрО РАН [8], а также имплантированных ионами гелия на ускорителе ионов «High Voltage Engineering Europa V.V.». Измерения спектров КРС выполнялись при лабораторных условиях на спектрометрах Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, Nanofinder HE (Lotis TII-Tokyo Instruments) и Bruker Senterra с возбуждением на 473, 488 и 532 нм. Магнитные измерения в диапазоне индукции магнитного поля от -8 до 8 Тл проводились на установке High Field Cryogen Free Measurement System с приставкой Vibrating Sample Magnetometer (Cryogenic Ltd.). Развертка индукции магнитного поля B осуществлялась со скоростью до 0.5 Тл/мин. Очистка исходных и облученных зерен природного алмаза (по 113 штук каждого типа, средний диаметр зерна ≈ 0.5 мм) от магнитных загрязнений на поверхности осуществлялась в кварцевой пробирке (последовательно наполняемой спиртом и дистиллированной водой), помещенной в наполненную водой ультразвуковую ванну ПСБ-1335-05 «Эко-тон». Время обработки зерен алмаза в каждой жидкости при лабораторных условиях составляло 10 мин. Принимались и другие меры для исключения воз-

можных источников магнитного загрязнения зерен алмаза (см., например, [9]).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры КРС модифицированных радиацией зерен природных алмазов и пластинок CVD алмазов. По мере повышения степени радиационного повреждения алмазный пик вблизи 1332 см^{-1} уширяется и исчезает из спектра КРС, в низкочастотной области которого доминирует широкая структурная полоса, обусловленная эффектом конфайнмента фононов в частично аморфизованном алмазе [10], а в высокочастотной – полосы, обусловленные колебаниями уединенных точечных дефектов и их комплексов [11].

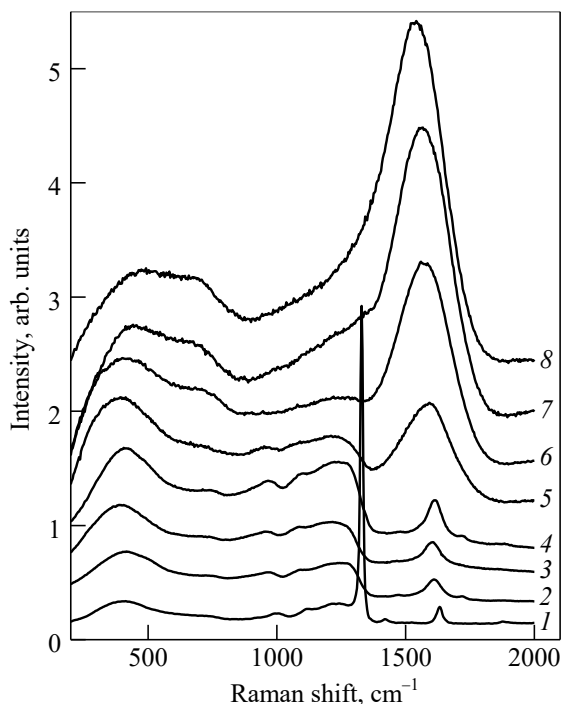


Рис. 1. Спектры КРС природных и CVD алмазов, облученных быстрыми реакторными нейтронами флюенсами Φ (см^{-2}) $3 \cdot 10^{18}$ (1), $1 \cdot 10^{19}$ (2), $2 \cdot 10^{19}$ (3), $1 \cdot 10^{20}$ (4), $3 \cdot 10^{20}$ (5), $5 \cdot 10^{20}$ (6) и имплантированных ионами гелия с суммарной дозой (см^{-2}) $1 \cdot 10^{17}$ (7) и $2.5 \cdot 10^{17}$ (8). Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по вертикали
Fig. 1. Raman spectra of natural and CVD diamonds irradiated with fast reactor neutrons with fluences Φ (см^{-2}) $3 \cdot 10^{18}$ (1), $1 \cdot 10^{19}$ (2), $2 \cdot 10^{19}$ (3), $1 \cdot 10^{20}$ (4), $3 \cdot 10^{20}$ (5), $5 \cdot 10^{20}$ (6) and implanted with helium ions with a total dose (см^{-2}) $1 \cdot 10^{17}$ (7) and $2.5 \cdot 10^{17}$ (8). For clarity, the spectra are vertically shifted relative to each other

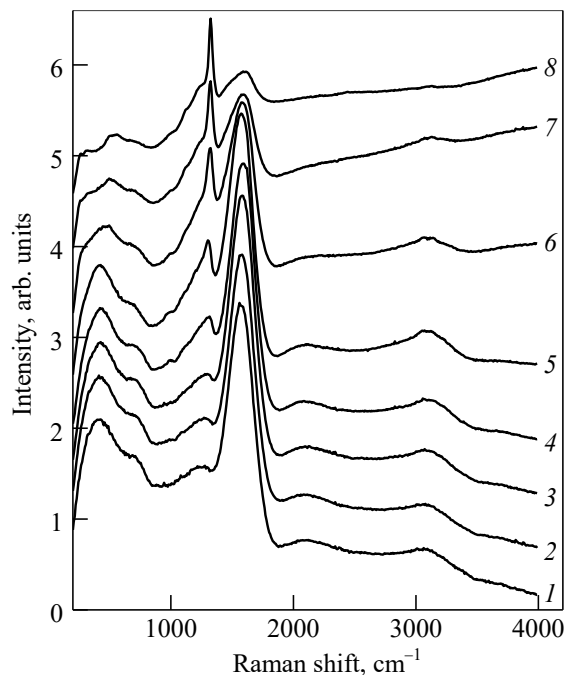


Рис. 2. Типичные спектры КРС природного алмаза, облученного быстрыми реакторными нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$ до (1) и после отжига в течение 1 часа при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 270 (2), 400 (3), 600 (4), 800 (5), 900 (6), 935 (7) и 990 (8)
Fig. 2. Typical Raman spectra of natural diamond irradiated with fast reactor neutrons with fluence of $5 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$ before (1) and after annealing for 1 hour under temperatures ($^{\circ}\text{C}$): 270 (2), 400 (3), 600 (4), 800 (5), 900 (6), 935 (7) and 990 (8)

С увеличением уровня радиационного повреждения интенсивность большинства дефектных полос в спектрах КРС насыщается [11], за исключением полосы « 1640 см^{-1} » [12], максимум которой смещается к низким частотам вплоть до 1580 см^{-1} (рис. 1, спектр б). При достижении критического уровня радиационного повреждения алмаза [10] (рис. 1, спектры 7 и 8) максимум этой полосы смещается на 1567 и 1542 см^{-1} соответственно. Одновременно из спектров КРС исчезают особенности, связанные с конфайнментом фононов в алмазе [10]. Для изучения магнитных свойств радиационно-поврежденного алмаза были выбраны образцы со спектрами КРС близкими к спектру б на рис. 1, т. е. имеющие максимально высокий докритический уровень радиационного повреждения. Такие образцы в результате отжига восстанавливают структуру алмаза (пик на $\approx 1325\text{ см}^{-1}$; рис. 2, спектры б-8).

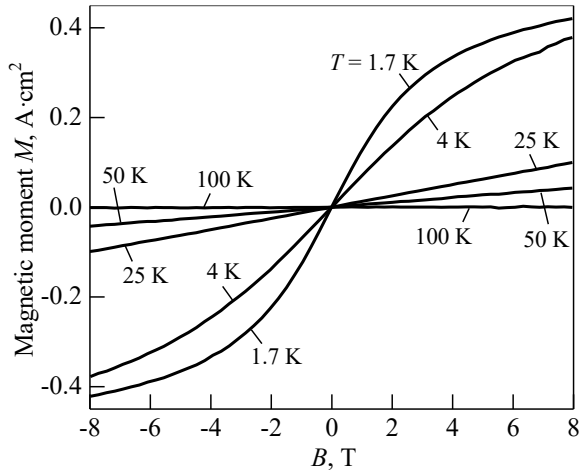


Рис. 3. Магнитный момент M зерен природного алмаза (113 штук), облученных быстрыми реакторными нейтронами ($\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$). Абсолютные температуры T измерений указаны на рисунке. Fig. 3. Magnetic moment M of natural diamond grains (113 pieces) irradiated with fast reactor neutrons ($\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$). The measurement absolute temperatures T are shown in the figure.

На рис. 3 показаны результаты измерений магнитного момента M облученных быстрыми нейтронами зерен природного алмаза (113 штук, средний диаметр зерна $\approx 0.5 \text{ мм}$) в зависимости от индукции B магнитного поля в диапазоне температур от 1.7 до 100 К. Необлученные зерна алмаза были диамагнитными, что согласуется с данными [13, 14]. Согласно [13], магнитная восприимчивость необлученного природного алмаза (в единицах СИ [15]) равна $\chi_{\text{SI}} = 4\pi\chi_{\text{cgs}} = -(1.9-2.1) \cdot 10^{-6}$. В [14] для $T = 100-293 \text{ К}$ дано значение удельной магнитной восприимчивости природного алмаза $\chi_p = -6.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; учитывая плотность необлученных зерен алмаза $\rho_{\text{vir}} = 3.515 \text{ г}/\text{см}^3$ [16], имеем (в единицах СИ) $\chi = \rho_{\text{vir}}\chi_p = -2.2 \cdot 10^{-6}$.

Согласно [17], энергия обменного взаимодействия нескомпенсированных спинов $J = 2k_B\Theta/z$. Для числа геометрических соседей в случайной системе $z \approx 15.47$ [18] и температуры Кюри–Вейсса $\Theta = 100 \text{ К}$ (при которой магнитный момент облученного алмаза равен нулю; см. рис. 3) имеем значение $J \approx 1.1 \text{ мэВ}$. Отметим, что наблюдаемая температура Кюри–Вейсса Θ близка к температуре 92 К, наблюдавшейся в работе [19] для углеродной нанопены.

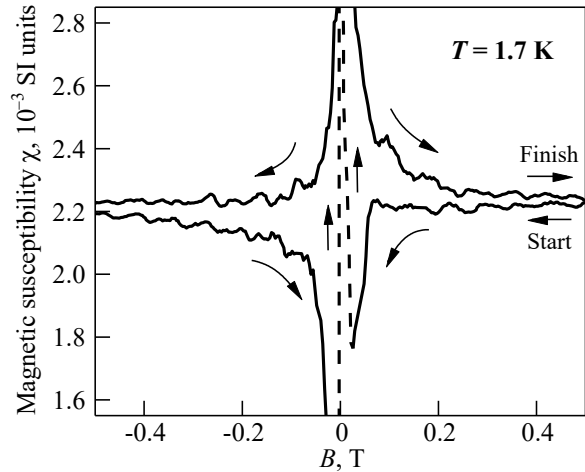


Рис. 4. Магнитная восприимчивость $\chi = \mu_0 M/VB$ (в единицах СИ) природных зерен алмаза (113 штук, $V = 7.4 \text{ мм}^3$), облученных быстрыми нейтронами ($\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$). Температура измерения $T = 1.7 \text{ К}$. Стрелками показано сканирование магнитного поля (0.1 Тл/мин) от старта до финиша. Fig. 4. Magnetic susceptibility $\chi = \mu_0 M/VB$ (in SI units) of natural diamond grains (113 pcs, $V = 7.4 \text{ мм}^3$) irradiated with fast neutrons ($\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$). Measurement temperature is $T = 1.7 \text{ К}$. Arrows show the magnetic field scanning (0.1 T/min) from start to finish.

На рис. 4 показаны зависимости магнитной восприимчивости χ от B (рассчитанные из данных на рис. 3 по формуле $\chi(B) = \mu_0 M/VB$, где μ_0 – магнитная постоянная) для объема $V \approx 7.4 \text{ мм}^3$ облученных нейтронами 113 зерен алмаза. Следуя работе [20] (для кристаллов $p\text{-Ge:Ga,As}$), считаем, что гистерезис $\chi(B)$ обусловлен нагреванием и охлаждением зерен при их перемагничивании. (В [20] изменение температуры кристаллов $p\text{-Ge}$ оценивалось по изменению прыжковой электропроводности дырок по атомам Ga.) При температуре $T > 50 \text{ К}$ гистерезис $\chi(B)$ для облученных зерен алмаза не наблюдается.

Отметим, что по [21] диэлектрическая проницаемость (на частоте 10 кГц) облученных зерен увеличилась на $\approx 53\%$, а электрическая проводимость (на частоте 300 кГц) увеличилась в ≈ 35 раз по сравнению с необлученными зернами алмаза.

Заключение

Исследованы спектры КРС и магнитное состояние алмазов, облученных быстрыми реакторными нейтронами докритическим

флюенсом. Особенности спектров докритически облученных алмазов объясняются конфайнментом фононов. Исследовано влияние восстановительных отжига на КРС спектры зерен природного алмаза, облученного быстрыми реакторными нейтронами с максимальным докритическим уровнем облучения. Измерен магнитный момент зерен природного алмаза, облученного реакторными нейтронами, при криогенных температурах. Установлено, что для наблюдающейся температуры Кюри–Вейсса $\Theta \approx 100$ К перехода из ферромагнитного в диамагнитное состояние энергия обменного магнитного взаимодействия некомпенсированных спинов составляет $J \approx 1.1$ мэВ. Обнаружен гистерезис магнитной восприимчивости $\chi(B)$ для облученных нейтронами зерен природного алмаза при температуре 1.7 К.

Работа поддержана грантами 20-52-04002 и 19-52-04008 РФФИ, грантом Ф21-137 БРФФИ, а также ГПНИ «Конвергенция-2025».

Библиографические ссылки/ References

1. Brazhkin V.V. Interparticle interaction in condensed media: some elements are 'more equal than others'. *Phys. Usp.* 2009; 52(4): 369–376.
2. Poklonskaya O.N. Paramagnetism of CVD diamonds irradiated with neutrons. *Doklady NASB* 2013; 57(5): 49–54. (In Russian).
3. Ovchinnikov A.A., Shamovsky A.A. The structure of the ferromagnetic phase of carbon. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 1991; 251: 133-140.
4. Narayan J., Bhaumik A. Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond. *J. Appl. Phys.* 2015; 118(25): 215303 (1-12).
5. Thakur B., Reddy S.S., Deshpande U.P., Amarendra G., Chakravarty S. Evidence of magnetism in RF magnetron sputtered deposited carbon films and investigation of its origin. *Carbon* 2019; 154: 485-496.
6. Poklonskaya O.N. Electron spin resonance of CVD diamonds irradiated with neutrons: state of spin glass. *BSU Bull.: Phys. Math. Inform.* 2013; (2): 60-65. (In Russian).
7. Nikolaenko V.A., Gordeev V.G. Diamond amorphization in neutron irradiation. *Radiat. Eff. Defect. S.* 1996; 139(3): 183-188.
8. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G. et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204 (1-4).
9. Garcia M.A., Fernandez Pinel E., de la Venta J., Quesada A., Bouzas V., Fernández J.F. et al. Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism. *J. Appl. Phys.* 2009; 105(1): 013925 (1-7).
10. Khomich A.A., Khmel'nitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166 (1-17).
11. Poklonskaya O.N., Khomich A.A. Raman scattering in a diamond crystal implanted by high-energy nickel ions. *J. Appl. Spectrosc.* 2013; 80(5): 715-720.
12. Khomich A.A., Averin A.A., Poklonskaya O.N., Bokova-Sirosh S.N., Dzeraviah A.N., Khmel'nitsky R.A. et al. Features of the 1640 cm^{-1} band in the Raman spectra of radiation-damaged and nano-sized diamonds. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019; 1400: 044017 (1-6).
13. Davydov S.Yu., Tikhonov S.K. Magnetic susceptibility of wide-gap semiconductors. *Semiconductors* 1996; 30(4): 375-376.
14. Novikov N.V. (ed.) *Fizicheskie svoystva almaza. Spravochnik* [Physical properties of diamond. Handbook]. Kiev: Naukova dumka; 1987. 192 p. (In Russian).
15. Garg A. The two cultures: SI and Gaussian units in electromagnetism. *Eur. J. Phys.* 2018; 39(4): 045205 (1-14).
16. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. Berlin: Springer; 2004. xiv+692 p.
17. Poklonski N.A., Dzeraviah A.N., Vyrko S.A., Zabrodskii A.G., Veinger A.I., Semenikhin P.V. Curie–Weiss behavior of the low-temperature paramagnetic susceptibility of semiconductors doped and compensated with hydrogen-like impurities. *AIP Adv.* 2021; 11 (5): 055016 (1-9).
18. Lavrik N.L., Voloshin V.P. Probability density of the distribution of nearest-neighbor molecules. *Russ. J. Phys. Chem. A* 1996; 70(6): 1062-1064.
19. Rode A.V., Gamaly E.G., Christy A.G., Fitz Gerald J.G., Hyde S.T., Elliman R.G. et al. Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam. *Phys. Rev. B* 2004; 70(5): 054407 (1-9).
20. Egorov S.V., Zabrodskii A.G., Parfen'ev R.V. the nature of low-temperature hysteresis of hopping magnetoresistance in compensated Ge:Ga in the vicinity of the metal-insulator transition. *Semiconductors* 2004; 38(2): 192-196.
21. Kavaleu A.I., Gorbachuk N.I., Vyrko S.A., Poklonski N.A., Kozlova M.V., Dravin V.A. et al. Optical and electrical properties of crystalline natural and polycrystalline CVD diamonds irradiated with fast reactor neutrons / *Interaction of Radiation with Solids (IRS-2019): Proc. of the 13th Int. conf., Minsk, Belarus, September 30 – October 3, 2019*. Minsk: BSU, 2019: 265-268. (In Russian).