Известия НАН Армении, Физика, т.39, №6, с.409-416 (2004)

УДК.539.2

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ГРАФИТА УЛЬТРАРЕЛЯТИВИСТСКИМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА СВОЙСТВА СИНТЕЗИРУЕМЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

#### М.Е. АРУСТАМОВА<sup>1</sup>, В.Б. ГАВАЛЯН<sup>1</sup>, Э.А. КОЧИНЯН<sup>1</sup>, А.Е. МИРЗОЯН<sup>1</sup>, Г.Д. МОВСЕСЯН<sup>1</sup>, Г.В. НАВАСАРДЯН<sup>1</sup>, М.А. ОГАНЕСЯН<sup>1</sup>, Н.П.АРУТЮНЯН<sup>2</sup>

Ереванский физический институт

<sup>2</sup>Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 21 января 2004 г.)

Исследованы радиационные эффекты в графите при облучении его ультрарелятивистским электронным пучком, обеспечивающим различные дозы облучения. Установлено, что предварительное облучение графита электронным пучком увеличивает прочность синтезируемых из него алмазных порошков. Проведены исследования спектральных характеристик облученного и необлученного графита и синтезированного из них алмаза. Выявлено, в частности, что амплитуды спектральной линии дифрактограммы графита и соответственно синтезированного из него алмаза меняются, что свидетельствует об их структурных изменениях.

#### 1. Введение

Как известно, углерод существует в двух основных модификациях – в виде кристаллических графита и алмаза. При определенных давлениях и температурах или облучении возможен фазовый переход одной модификации в другую. Для синтеза искусственных графита и алмаза необходимо свободному атому углерода сообщить, соответственно, энергии 336 кДж/моль либо 403.2 кДж/моль и перевести в возбужденное sp<sup>2</sup> либо sp<sup>3</sup> спектроскопическое состояние. При дополнительном поглощении неквантованной энергии образуются валентные sp<sup>2</sup> или sp<sup>3</sup> состояния. При этом образовавшиеся вытянутые sp<sup>2</sup> и sp<sup>3</sup> орбитали перекрываются с орбиталями соседних атомов, образуя плотные модификации графита или алмаза [1].

В гексагональном графите три валентных электрона образуют сильную  $\sigma$ -связь (1.42 Å) с конфигурацией гибридной орбитали sp<sup>2</sup>, а один валентный электрон – слабую  $\pi$ -связь (3.35Å), за счет которой графит приобретает слоистую структуру. В отличие от графита в алмазе 4 атома углерода располагаются в пространстве определенным симметричным образом, так что каждый атом углерода помещается в центре тетраэдра, образованного атомами,

являющимися его ближайшими соседями. Алмаз является типичным примером вещества с тетрагональной ковалентной связью с длиной связи 1,54 Å.

К настоящему времени путем облучения нейтронными пучками в атомных реакторах исследованы изменения физических свойств графита, таких как электропроводность, упругие и диамагнитные свойства [2].

В настоящей работе исследовано воздействие ультрарелятивистских электронных пучков на графит и синтезированный из него алмаз.

# 2. Эксперимент

Для проведения эксперимента была сконструирована установка, которая обеспечивала равномерное облучение электронным пучком графита двух марок (синтетический – ГСМ и малозольный – ГМЗ).

Четыре партии графита каждой марки облучались четырьмя разными дозами – 1.3·10<sup>21</sup>, 2.6·10<sup>21</sup>, 5.2·10<sup>21</sup> и 7.8·10<sup>21</sup> рад. Каждая партия графита тщательно перемешивалась в равных весовых количествах с никель-марганцевым катализатором. Из полученной таким образом реакционной шихты изготавливались цилиндрические образцы, которые помещались в контейнеры из литографического камня. Синтез алмаза производился традиционным способом посредством промышленного аппарата высокого давления ДАО-138.

Процесс синтеза управлялся с помощью ЭВМ. Отделение поликристаллического алмазного порошка из синтезированных спеков осуществлялось химической обработкой. Процент выхода алмазного порошка определялся по отношению его веса к весу реакционной шихты. В дальнейшем определялась зернистость алмазных порошков, фракционированием их при помощи стандартных сит.

С помощью полуавтоматического дифрактометра ДРОН-2 были проведены рентгеновские исследования облученного и необлученного графита и алмазных порошков, синтезированных из графита. Образцы для исследования отбирались из различных фракций и изготовлялись в виде твердых таблеток (для графита) и в виде порошков разных зернистостей (для алмаза). Исследуемый образец в виде шайбы или прессованного в кювете порошка с плоской поверхностью устанавливался в гониометрической приставке ГП-4. предназначенной для крупнозернистых образцов, так, чтобы главная ось проходила через облучаемую поверхность. Использовалось излучение рентгеновской трубки с кобальтовым анодом. Это излучение давало относительно слабый флуоресцирующий фон, что позволяло обнаруживать слабые дифракционные линии. Использовалась рентгеновская трубка 1.2БСВ-22-Со в следующем режиме работы: напряжение на трубке 30 кВ, анодный ток 40 мА. Первичное рентгеновское излучение монохроматизировалось плоским графитовым монохроматором типа МГЦ-РД-60 с рабочей плоскостью (002). При расчетах дифрактограмм применялась усредненная величина длин волн спектрального дублета Со К<sub>а</sub>, и К<sub>а</sub>, равная  $\lambda_{cp.} = 0.179026$  нм. Фокусировка

410

осуществлялась по схеме Брэгта-Брентано на стандартном гониометре ГУР-5. Врашение образца осуществлялось сцинтилляционным блоком детектирования БДС-6-05, способным детектировать линии достаточно слабой интенсивности. Дифрактограммы снимались в области углов 50° < α < 150°.

#### 3. Результаты

На рис.1 представлена зависимость амплитуды спектральной линии рентгенофазового анализа графита от дозы предварительного облучения. Из рисунка видно, что изменения в амплитуде спектральной линии рентгенофазового анализа в зависимости от дозы облучения неодинаковы для двух марок графита ГСМ и ГМЗ.



Рис.1. Зависимость изменения амплитуды спектральной линии рентгенофазового анализа графита от дозы облучения: - графит марки ГСМ, - графит марки ГМЗ.

Аналогичный график приведен на рис.2 для алмазных порошков, синтезированных из графита, предварительно облученного различными дозами. Приведенные графики соответствуют сигналу в плоскостях (100) (угол  $2\theta = 34,8^{\circ}$ ) для графита и (111) (угол  $2\theta = 51,3^{\circ}$ ) для алмаза. Сигналы в остальных плоскостях также наблюдались, но не представлены в виде графиков ввиду того, что они малы.

Для алмазных порошков, которые представляют поликристаллические частицы разных размеров (фракции), характерной величиной является прочность, определяющаяся нагрузкой, при которой происходит разрушение алмазных поликристаллических образований [1].



Рис.2. Зависимость изменения амплитуды спектральной линии рентгенофазового анализа алмаза от дозы предварительного облучения графита, из которого он синтезирован. – алмаз синтезирован из графита марки ГСМ, • – алмаз синтезирован из графита марки ГМЗ.

В данном эксперименте статическая прочность определялась для различных фракций алмазных порошков, синтезированных из графита марки ГСМ, облученного дозами 1.3·10<sup>21</sup> рад, 2.6·10<sup>21</sup> рад, 5.2·10<sup>21</sup> рад, 7.8·10<sup>21</sup> рад и графита ГМЗ, облученного дозами 3.46·10<sup>21</sup> рад, 6.92·10<sup>21</sup> рад, 10.38·10<sup>21</sup> рад. Картина разрушения поликристаллического образования рассматривалась под микроскопом. Значения прочности определялись для 250 образцов каждой фракции и сопоставлялись со значениями прочностей алмазных порошков, синтезированных из необлученного графита. Для проверки использованного метода были определены прочности по фракциям алмаза, синтезированного из необлученного графита марки ГСМ. Прочность по фракциям сравнивалась со значениями по ГОСТу для соответствующих фракций. Результаты представлены на рис. 3,4 и 5.

На рис.3 приведена зависимость прочности от дозы предварительного облучения графита ГМС и ГМЗ для фракции 160/125. По оси ординат отложено отношение значения прочности алмазных порошков, синтезированных из графита, облученного различными дозами, к значению прочности алмазных порошков, синтезированных без предварительного облучения. Прочность алмазных порошков, синтезированных из необлученного графита, принималась за 1. Из рисунка видно, что для алмазных порошков, синтезированных из графита ГСМ, облученного разными дозами, прочность при дозе 1.3·10<sup>21</sup> рад увеличивается в 1.8 раза. Для алмазных порошков, синтезированных из графита марки ГМЗ, облученного разными дозами, прочность равна 1.4 при дозе облучения 6.9·10<sup>21</sup> рад.



Рис.3. Зависимость относительной величины прочности алмаза фракции 160/125 от величины дозы предварительного облучения графита: - марки ГСМ, - марки ГМЗ (прочность алмаза, синтезированного из необлученнного графита, принята за 1).

Как видно из рис.2, амплитуда сигнала на дифрактограммах алмазных порошков, синтезированных из графита, облученного разными дозами, имеет максимальное значение также для дозы 1.3·10<sup>21</sup> рад в случае графита марки ГСМ и 6.9·10<sup>21</sup> рад в случае графита марки ГМЗ.

На рис.4 приведено распределение прочности по фракциям для алмаза, синтезированного из графита, облученного дозой 1.3·10<sup>21</sup> рад. Для сравнения приведено распределение прочности по фракциям для алмаза, синтезированного из необлученного графита. Из рисунка видно, что даже для мелких фракций (80/63) прочность возрастает в 1,5 раза.



Рис.4. Распределение прочности по фракциям для алмаза, синтезированного из облученного графита (доза облучения 1.3·10<sup>21</sup> рад). ■ – алмаз, синтезированный из облученного графита, • – значения прочности по ГОСТу.



Рис.5. Распределение прочности по фракциям для алмаза, синтезированные из необлученного графита. **п** – алмаз, синтезированный из необлученного графита, • – значения прочности по ГОСТу.

На рис.5 представлено распределение прочности по фракциям для алмаза, синтезированного из необлученного графита. Кружками обозначены значения прочности по ГОСТу.

Получение синтетических алмазов из свободных атомов углерода возбуждением атома углерода из состояния  $s^2p^2$  в состояние  $sp^3$  предполагает следующую схему. При воздействии высоких температур кристаллическая решетка графита разрушается и графит переходит в атомарное состояние, а затем часть этих атомов образует гибридные орбитали  $sp^3$ , которые обеспечивают зародышеобразование алмаза. Этому процессу соответствует поглощенная энергия 403.2 кДж/моль. Ряд экспериментов [4,5] показал, что для появления зародышей алмаза требуется значительно меньшая энергия. Следовательно, существует другой механизм перехода графит  $\rightarrow$  алмаз. Он заключается в том, что этот переход происходит без разрыва  $\sigma$ -связей в слое графита, а лишь разрывом слабых *п*-связей между плоскостями и при удлинении  $\sigma$ -связи в слое. Если принять эту схему образования алмаза из графита, то можно предложить следующее объяснение увеличения прочности алмазных порошков, синтезированных из предварительно облученнного графита.

Расчеты показывают, что при прохождении через графит ультрарелятивистский электронный пучок с энергией 5 МэВ при полной остановке максимально передает графиту энергию порядка 4 кэВ, а средняя передаваемая энергия составляет приблизительно 130 эВ [2,3]. Этой энергии достаточно для образования в графите точечных дефектов. Учитывая тот факт, что в работе использованы реальные кристаллы графита, а они изначально могут содержать дефекты типа атомов углерода в межплоскостном пространстве, а также типа свободных вакансий в междоузлиях, можно допустить, что существует вероятность того, что возбужденные энергией электронов атомы углерода, находящиеся в межплоскостном пространстве, могут заполнить вакансии, в результате чего уменьшится число дефектов. Таким образом, кристаллы графита и синтезированные из них алмазы становятся более совершенными [1].

Изменение же амплитуды спектральной линии рентгенофазового анализа, наблюдаемое на рис.1 и 2, можно объяснить изменением межплоскостного расстояния из-за уменьшения дефектов как в решетке графита, так и в решетке синтезированного алмаза, т.к. при этом меняется число атомов, создающих дифракцию в данной плоскости.





Обработка экспериментальных данных по выходу алмаза была проведена с применением весовых функций. На рис.6 приведена зависимость выхода алмаза, синтезированного из пяти партий графита марки ГСМ, от дозы радиационного облучения. На графике четко видна тенденция увеличения выхода при облучении дозами 1.3·10<sup>21</sup> и 2.6·10<sup>21</sup> рад.

Работа выполнена в рамках проекта А-264 МНТЦ совместно с ЕГУ.

Авторы благодарят за помощь в работе участников проекта – сотрудников ЕрФИ Р.З.Абелян, Х.С.Арутюняна, М.А.Геворкян, А.А.Матосяна, Э.В.Пирузян, К.Ш.Оганяна, Г.В.Хачатряна.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Синтез сверхтвердых материалов (под ред. Н.В.Новикова). Киев, Наукова думка, 1986.
- 2. Дж.Динс, Дж.Винйард. Радиационные эффекты в твердых телах. М., ИИЛ, 1960.
- 3. Экспериментальная ядерная физика (под ред. Э.Сегре), т.1, М., ИИЛ, 1955.
- 4. M.C.Polo, J.Cirfe, et al. Appl. Phys. Lett., 67, 435 (1995).
- 5. J.Narayan et al. J. Appl. Phys., 71, 127 (1992).

### ՈՒԼՏՐԱՌԵԼՅԱՏԻՎԻՍՏԱԿԱՆ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՓՆՋՈՎ ԳՐԱՖԻՏԻ ՆԱԽՆԱԿԱՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱՋԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻՆԹԵՋՎԱԾ ԱԴԱՄԱՆԴԵ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

### Մ.Ե. ԱՌՈՒՍՏԱՄՈՎԱ. Վ.Բ. ԳԱՎԱԼՅԱՆ. Է.Ա. ՔՈՉԻՆՅԱՆ. Ա.Ե. ՄԻՐՋՈՅԱՆ. Գ.Դ. ՄՈՎՍԻՄՅԱՆ. Հ.Վ. ՆԱՎԱՄԱՐԴՅԱՆ, Մ.Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ., Ն.Պ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հետազոտված են ճառագայթման տարբեր չափաթաժիններ ապահովող ուլտրառելյատիվիստական էլեկտրոնային փնջի տակ գրաֆիտում ի հայտ եկող ճառագայթումային երևույթները։ Հայտնաբերված է, որ էլեկտրոնային փնջով գրաֆիտի նախնական ճառագայթումը մեծացնում է սինթեզված ադամանդե փոշու ամրությունը։ Կատարված են ճառագայթված և չճառագայթված գրաֆիտի և նրանից սինթեզված ադամանդի սպեկտրալ բնութագրերի հետազոտությունները։ Բացահայտված է, մասնավորապես, որ փոխվում է գրաֆիտի և նրանից սինթեզված ադամանդի դիֆրակտոգրամների սպեկտրալ գծերի լայնույթային արժեքը, որը վկայում է նրանց կառուցվածքալին փոփոխությունների մասին։

### UNFLUENCE OF PRE-IRRADIATION OF GRAPHITE BY ULTRARELATIVISTIC ELECTRON BEAM ON THE PROPERTIES OF SYNTHESIZED DIAMOND POWDERS

#### M.E. ARUSTAMOVA, V.B. GAVALYAN, E.A. KOCHINYAN, A.E. MIRZOYAN, G.D. MOVSESYAN, H.V. NAVASARDYAN, M.A. HOVHANNISYAN, N.P. HARUTJUNYAN

Radiation effects in graphite are investigated by means of ultrarelativistic electron beams. Irradiation was exposed by different doses. It is established that the preliminary irradiation of graphite by the electron beam increases the hardness of diamond powders synthesized from this graphite. Spectral characteristics of irradiated and nonirradiated graphite and diamond powders synthesized from this graphite are investigated. It is revealed, in particular, that the amplitudes of spectral line of diffraction patterns of graphite and diamond synthesized from this graphite are changed.

Over all the top of a support of reader the second statement of the second sell, it