

## ОТЖИГ ПАРАМАГНИТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 430–900 °С В ОБРАЗЦАХ ДНА ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ

А. Н. Олешкевич<sup>1</sup>, В. Ю. Долматов<sup>2</sup>, Т. М. Лапчук<sup>1</sup>, Н. М. Лапчук<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: oleshkevich@bsu.by*

<sup>2)</sup> *ФГУП «СКТБ «Технолог», 192076, пр. Советский, 33-а, г. Санкт-Петербург, Россия,  
e-mail: diamondcentre@mail.ru*

Методом ЭПР исследованы образцы детонационного наноалмаза, отожжённые при температурах 430, 650 и 900 °С. Изучались зависимости основных параметров спектров ЭПР от температуры отжига и от уровня мощности СВЧ излучения в резонаторе. Выявлены структурные перестройки в зависимости от температуры отжига. В ходе анализа данных косвенно было доказано наличие P1-центра в исследуемых образцах.

**Ключевые слова:** парамагнитные дефекты; детонационные наноалмазы; температурный отжиг; функциональные группы; парамагнитная релаксация.

## ANNEALING OF PARAMAGNETIC DEFECTS IN THE TEMPERATURE INTERVAL 430–900 °C IN HIGHLY PURIFIED BOTTOM SAMPLES

A. N. Oleshkevich<sup>1</sup>, V. Yu. Dolmatov<sup>2</sup>, T. M. Lapchuk<sup>1</sup>, N. M. Lapchuk<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

<sup>2)</sup> *Federal State Unitary Enterprise "Special Design and Technological Bureau"Technologist",  
St. Petersburg, Russia,*

*Corresponding author: A. N. Oleshkevich (oleshevich@bsu.by)*

Samples of detonation nanodiamond annealed at temperatures of 430, 650, and 900 °C were studied by the EPR method. The dependences of the main parameters of the EPR spectra on the annealing temperature and on the power level of microwave radiation in the resonator were studied. Structural rearrangements depending on the annealing temperature are revealed. During the analysis of the data, the presence of the P1-center in the studied samples was indirectly proved.

**Key words:** paramagnetic defects; detonation nanodiamonds; thermal annealing; functional groups; paramagnetic relaxation.

### ВВЕДЕНИЕ

Поскольку наноматериалы имеют большую удельную поверхность, их свойствами можно управлять путем химической функционализации поверхности [1]. Реализация более точного контроля свойств поверхности наноалмазного сырья, позволит производить ДНА с заданными свойствами и использовать в различных приложениях, таких как электроника, оптика, биология и медицина. Тем не менее, количественный контроль поверхности наноматериала на молекулярном уровне достигается редко, в основном из-за отсутствия количественной методологии. Модификация наноалмазного сырья для практического его использования зависит от обоснованной минимизации примесных функциональных групп, находящихся на поверхностном защитном слое наноразмерного ядра алмаза.

Авторы работ [2, 3] проводили эксперименты по отжигу ДНА на воздухе. В ходе исследований, изучался состав образца ДНА. Было обнаружено уменьшение количества углерода, при этом количество кислорода в составе образца возросло. На основании данных эксперимента, авторы [4, 5] сделали вывод, что количество углерода при отжиге снижается за счет бескислородных соединений углерода, в частности летучих соединений углерода с водородом. При нагревании ДНА в диапазоне температур 300–500 °С с его поверхности удаляется до  $1,3 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$  газов, в особенности азота и диоксида углерода [4]. В работе [5] сообщается, что в результате отжига в пределах 400–450 °С подавляется поверхностная графитовая фаза, что в свою очередь увеличивает чистоту системы с точки зрения  $\text{sp}^3$  алмазной фазы. В тоже время, в работе [5], отмечено, что в интервале температур 400–450 °С происходит изменение структуры  $\text{sp}^2$ -углерода (графита), присутствующего в исходном ДНА. Образуются графитовые сетки, состоящие из аморфной формы углерода. Данные превращения, как было показано, не затрагивают структуру ядра. Отжиг при 500 °С также приводит к окислительному травлению алмазов и, таким образом, к дальнейшему уменьшению размера наноалмазов и содержания не алмазной фазы. В работе [6] показано, что процесс десорбции летучих соединений начинается практически при комнатной температуре и продолжается при достижении температуры образца 900 °С, а в температурном интервале 700–750 °С на поверхности ДНА наблюдается минимальное количество функциональных групп. При температуре выше 1000 °С начинается уменьшение алмазного ядра и его переход в луковичную форму углерода [7].

Отжиг ДНА в широком диапазоне температур и контроль кинетики протекающих процессов в образцах с помощью метода ЭПР позволит установить не только возможность стабилизации структурных параметров ДНА, но и определить оптимальную температуру отжига активных функциональных групп поверхностного слоя нанокристаллического алмаза. Кроме того ЭПР спектроскопия позволяет количественно контролировать релаксационные процессы в нанокристаллах алмаза после их температурного отжига на каждой его стадии. Цель работы – исследовать динамику отжига парамагнитных дефектов в интервале температур 430–900 °С в образцах ДНА высокой степени очистки, и влияние мощности СВЧ на основные параметры спектров электронного парамагнитного резонанса образцов ДНА, отожжённых при разных температурах.

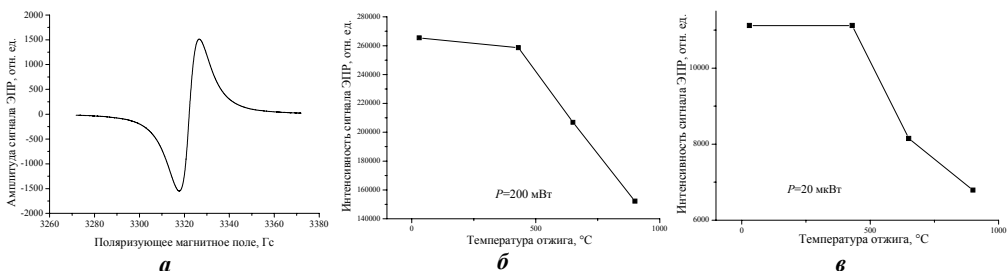
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе отжига образцов ДНА нами исследовались изменения основных параметров спектров ЭПР, таких как  $g$ -фактор, интенсивность сигнала ЭПР, частота резонансного поглощения, ширина линии и значение резонансного поля в зависимости от температуры отжига исследуемого образца (ДНА). Проводился расчет времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации парамагнитных центров.

На рисунке 1 представлен спектр ЭПР ДНА (*a*) и зависимость интенсивности сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной (*b*) и минимальной (*в*) мощности СВЧ излучения.

На графике видно, что интенсивность сигнала значительно уменьшается по мере увеличения температуры отжига в диапазоне 430–900 °С. Это обусловлено уменьшением количества парамагнитных дефектов, участвующих в поглощении микроволнового излучения. Заметно, что характер отжига парамагнитных центров в образцах ДНА, спектры которых регистрировались при разных уровнях мощности СВЧ

200 мВт и 20 мкВт, отличается. Поскольку уровень мощности микроволнового излучения влияет на насыщение парамагнитных центров, то можно предположить, что в образце присутствуют парамагнитные центры, имеющие разные времена парамагнитной релаксации, а значит – разную природу образования.

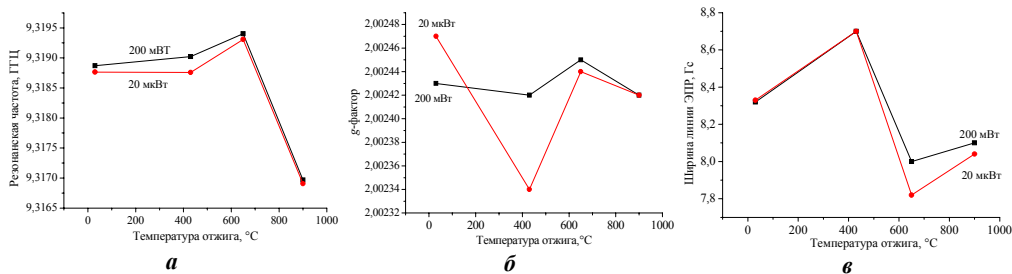


**Рисунок 1. Спектр исходного образца ДНА (а) и зависимость интенсивности сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной (б) и минимальной (в) мощности СВЧ излучения**

Кинетика отжига парамагнитных центров в образце количественно оценивается при расчете времени парамагнитной релаксации. Выделяют два основных механизма релаксации: спин-спиновая и спин-решеточная релаксация. Условие парамагнитного резонанса соответствует лишь часть спинов системы из-за неоднородности магнитного поля. Остальные спины не будут поглощать энергию СВЧ излучения. Однако, параллельно внутри системы происходит обмен энергией между этими спинами. С физической точки зрения это означает, что, в ходе резонанса участвуют как резонирующие парамагнитные центры, так и не резонирующие дефекты. Этот механизм получил название спин-спиновой релаксации, а  $T_1$  – время спин-спиновой релаксации. Спин-решеточная релаксация  $T_2$  – это процесс обмена энергией резонирующих спинов с кристаллической решеткой вещества.

Расчет времен парамагнитной релаксации для спинов в исходном образце ДНА и отожженном при температуре 650 °C показал увеличение времени как спин-решеточной ( $T_2$ ), так и спин-спиновой ( $T_1$ ) релаксации. Для исходного образца время спин-решеточной релаксации равно:  $T_2 = 6,19 \cdot 10^{-7}$  с. Для образца, отожжённого при температуре 650 °C время спин-решеточной релаксации равно:  $T_2 = 1,56 \cdot 10^{-5}$  с. Времена спин-спиновой релаксации соответственно равны:  $T_1 = 7,87 \cdot 10^{-9}$  с и  $T_1 = 8,38 \cdot 10^{-8}$  с. Значения рассчитанных времен парамагнитной релаксации близки по своим параметрам к парамагнитным центрам P1 (атом азота замещает атом углерода в узле кристаллической решетки алмаза), наблюдаемых в CVD алмазных поликристаллических пленках. При данной температуре также наблюдается увеличение резонансной частоты.

На рисунке 2 приведена зависимость резонансной частоты (а), g-фактора (б) и ширины линии (в) сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной и минимальной мощности СВЧ излучения.



**Рисунок 2. Зависимость резонансной частоты (а), g-фактора (б) и ширины линии (в) сигнала ЭПР образца ДНА от температуры отжига при максимальной и минимальной мощности СВЧ излучения**

Как видно из рисунка 2, а при отжиге ДНА до  $T = 650^\circ\text{C}$  резонансная частота увеличивается, как при минимальной, так и при максимальной мощности СВЧ излучения. Это свидетельствует о том, что уменьшение количества дефектов и парамагнитных центров на внешней оболочке ДНА с отжигом приводит к уменьшению нерезонансных потерь в резонаторе. В результате этого увеличивается резонансная частота поглощения и добротность резонатора.

При температуре отжига  $900^\circ\text{C}$  частота резко уменьшается. Это объясняется тем, что при данной температуре может начаться графитизация алмазного ядра, следовательно, есть вероятность образования проводящих структур. Наличие проводящих структур в образце всегда приводит к росту нерезонансных потерь. Следствием этого должно быть уменьшение частоты резонатора, что и наблюдается экспериментально (рис.2, а).

Из рисунка 2, б и 2, в видно, что значения g-фактора и ширины линии сигнала ЭПР образца ДНА претерпевают значительное изменение при температуре отжига  $430^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о структурных перестройках в ДНА, сопровождающихся увеличением парамагнитных центров за счет разрыва химических связей на оболочке ДНА. В этом же диапазоне температур, как показано в работе [5], происходит упорядочивание  $sp^2$ -гибридизации и начинается подавление графитовой фазы. Этим и обусловлены такие изменения параметров спектров ЭПР, как g-фактор и ширина линии, которые наиболее чувствительны к трансформации структуры изучаемых образцов. Важно, отметить, что при температуре отжига  $650^\circ\text{C}$ , не зависимо от уровня СВЧ излучения в резонаторе, параметры спектров ЭПР стабилизируются, что должно соответствовать минимизации функциональных групп на поверхности ДНА. Дальнейший рост температуры отжига должен приводить уже к воздействию на само алмазное ядро. При слабой защите нанокристалла поверхностной оболочкой температура отжига  $900^\circ\text{C}$  приводит к началу графитизации самого алмазного ядра. Эти процессы хорошо видны из экспериментальных зависимостей, приведенных на рисунке 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя изменения основных параметров спектров ЭПР от температуры отжига и влияния СВЧ мощности на эти образцы, было установлено следующее:

- последовательная минимизация содержания функциональных групп на поверхности ДНА за счет их термического отжига приводит к изменению параметров спектров ЭПР ДНА, что позволяет количественно оценивать, как концентрацию ото-

жженных дефектов, так и времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в исследуемых образцах;

– при  $T_{\text{отжига}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в образце ДНА проявляются парамагнитные центры с  $g$ -фактором, равным 2,00245, и временами парамагнитной релаксации  $T_2 = 1,56 \cdot 10^{-5}$  с и  $T_1 = 8,38 \cdot 10^{-8}$  с, которые близки к  $P1$  центру в синтетическом алмазе, природа которого обусловлена атомом азота, замещающего атом углерода в узле решетки. Это косвенно доказывает наличие парамагнитного азота в нанокристаллах алмаза.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Reina G. Chemical functionalization of nanodiamonds: Opportunities and challenges ahead / G. Reina, L. Zhao, A. Bianco, N. Komatsu // *Angew. Chem.Int. Ed.* 58 (2019) 17918–17929..
2. Zhang, B. Analytical strategies for characterizing the surface chemistry of nanoparticles / B. Zhang, V. Yan// *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 973–982.
3. Воробьев А.Е., Наноалмазы. Монография. / А.Е.Воробьев, К.А. Воробьев, Наноалмазы. Монография. Мир науки, 2018. – с.125.
4. Рычкова С.А. "Физико-химические закономерности сорбции полярных органических соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе: диссертация .. кандидата химических наук : 02.00.04 Москва 2016".
5. Yajuan Zou Organic chemistry for nanodiamond: Controlled functionalization, quantitative characterization and structure-property relationships / Yajuan Zou , Masahiro Nishikawa and Naoki Komatsu / *Carbon Reports* . Vol. 1 No. 2 2022. – P. 70–78.
6. Плотников В.А., Сорбционные и десорбционные свойства детонационного наноалмаза./ В.А. Плотников [и др.]. – Изв. вузов. Химия и хим. технология. Т. 60. Вып. 9, 2017.. – с. 28-30.
7. Долматов В.Ю., Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение, Успехи химии №76(5), 2007, С. 377–379.

### ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАПЫЛЕНИЯ НАНОПЛЕНОК ОЛОВА С ПОМОЩЬЮ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

М. П. Патапович<sup>1</sup>, Н. Х. Чинь<sup>2</sup>, М. А. Малец<sup>1</sup>, Н. А. Лапцевич<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Учреждение Образования «Белорусская государственная академия связи», ул. Ф.Скорины, 8/2, 220076 Минск, Беларусь, e-mail: mpetpat@mail.ru

<sup>2)</sup> Vinh University, Vinh, Vietnam

Изучена возможность напыления нанопленок, содержащих в своем составе олово, на различных видах поверхностей (металл, стекло) при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень в атмосфере воздуха. Эксперименты проводились с помощью лазерного двухимпульсного атомно-эмиссионного многоканального спектрометра LSS-1. Достоинствами импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов являются: универсальность по отношению к материалу, возможность исключения посторонних примесей, гибкость метода, возможность контроля образования пленочных структур.

Выполненные спектроскопические исследования лазерной плазмы, образованной при воздействии двух последовательных импульсов на мишень, иллюстрируют развитие методов получения нанокластеров различных химических элементов. Данным способом можно получать нанопленки не только чистых металлов, но и композици-