

О ПРИРОДЕ ПОЛОСЫ «1630 см⁻¹» В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АЛМАЗОВ

А.А. Хомич^{1, 2)}, И.И. Власов²⁾, О.А. Шендерова³⁾, О.Н. Поклонская⁴⁾, А.Н. Деревяго⁴⁾,
А.А. Аверин⁵⁾, А.Ф. Попович^{1, 2)}, Р.А. Хмельницкий^{1, 6)}, С.А. Вырко⁴⁾, А.В. Хомич^{1, 6)}

¹⁾Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия, antares-610@yandex.ru

²⁾Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова 38, 117942 Москва, Россия, antares-610@yandex.ru

³⁾Адамас Нанотехнолоджис Инк., Браунли Драйв 8100, 27617 Роли, Северная Каролина, США,
oshenderova@adamasnano.com

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

⁵⁾Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр. 31, 119071 Москва, Россия, alx.av@yandex.ru

⁶⁾Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 117924 Москва, Россия, roma@lebedev.ru

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) различных радиационно-поврежденных алмазов и ультрадисперсных наноалмазов (УДА). Изучено влияние отжига на интенсивность и структуру полосы «1630 см⁻¹». Показано, что в объемных алмазах при снижении уровня радиационного повреждения или отжига она распадается на несколько компонент и полностью отжигается при температурах выше 1000 °С, тогда как в УДА отжиг вплоть до 1200 °С не оказывает существенного влияния на ее форму и интенсивность.

Введение

Полоса с максимумом вблизи 1630 см⁻¹ часто регистрируется в спектрах КР радиационно-поврежденных, дефектных алмазов и ультрадисперсных наноалмазов (УДА). Природа этой полосы пока остается дискуссионной. Согласно литературным данным, эта полоса отчетливо наблюдается в УДА независимо от технологии их получения [1]. Такая высокая частота не характерна ни для одной формы sp³-углерода, для которого максимальная возможная частота колебаний составляет около 1400 см⁻¹ [2]. Часть исследователей связывает эту полосу с наличием sp²-гибридизованного углерода в том или ином виде [3-4], локализованными междоузельными парами С=С, расщепленным [100] междоузельем, дефектом из двух вакансий, разделенных атомами углерода с sp²-гибридизацией (V-C-C-V), поверхностными дефектами или функциональными группами [5-8].

Цель работы – получить сведения о природе центров, ответственных за полосу «1630 см⁻¹» в алмазах по данным о влиянии температуры отжига, а также степени радиационного повреждения на спектры КР алмазов.

Образцы

Исследовались три группы образцов алмаза: (1) поликристаллическая CVD алмазная пленка, осажденная на Si подложку из газовой фазы (CH₄/H₂), и природный алмаз, облученные быстрыми нейтронами с флюенсом 2·10¹⁹ и 1·10²⁰ см⁻² соответственно; (2) природные алмазы, имплантированные ионами никеля (энергия 335 МэВ, флюенс 5·10¹⁴ см⁻²) и ксенона (энергия 130 МэВ, флюенс 6.5·10¹⁴ см⁻²); (3) УДА со средним размером кристаллов 6 нм, полученный детонационным методом из смеси тринитротолуол/гексоген и подвергнутый глубокой химической очистке от неупорядоченной углеродной sp²-фазы.

Спектры КР регистрировались при комнатной температуре на спектрометрах LABRAM HR (длина волны лазера λ = 488 нм) и Nanofinder HE (λ = 532 нм).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены характерные спектры КР радиационно-поврежденных алмазов в сопоставлении с УДА. В области ниже 1300 см⁻¹ наблюдается проявление фоновой плотности алмаза [9]. Алмазный пик (≈ 1332 см⁻¹) или отсутствует, или ослаблен. В области выше 1400 см⁻¹ присутствует широкая ассиметричная полоса с максимумом вблизи 1630 см⁻¹.

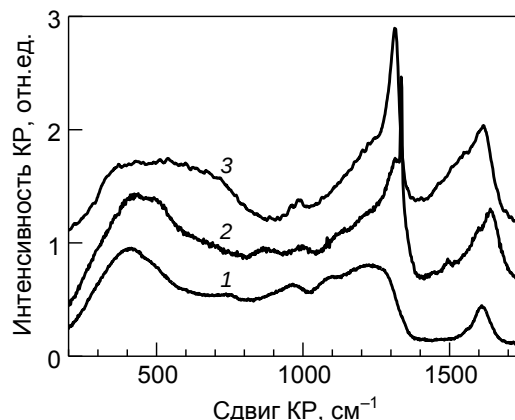


Рис. 1. Спектры КР: 1 – CVD-алмаза облученного нейтронами с флюенсом 2·10²⁰ см⁻², 2 – природного алмаза, имплантированного ионами Хе с энергией 130 МэВ (расчетная концентрация вакансий 1·10²³ см⁻³), и 3 – УДА со средним размером кристаллитов 6 нм (Спектры КР записаны при комнатной температуре при возбуждении алмаза излучением лазера на длине волны λ = 488 нм)

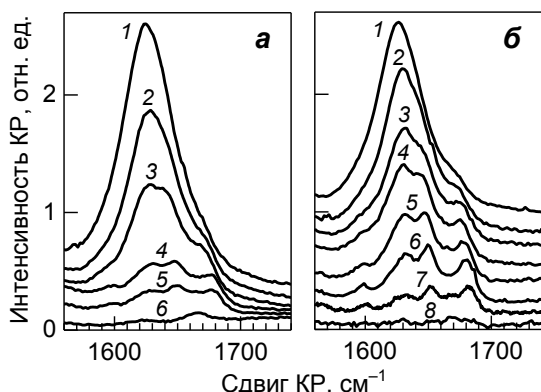


Рис. 2. Влияние вакуумного отжига на спектры КР алмазов, облученных быстрыми нейтронами: (а) с флюенсом $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, после отжига при температурах, °С (CVD-алмазы): 625 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 940 (5), 1005 (6); (б) природного алмаза с флюенсом $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, после отжига при температурах, °С (природный алмаз): 625 (1), 675 (2), 750 (3), 775 (4), 812 (5), 877 (6), 950 (7), 977 (8). (Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на $\lambda = 488 \text{ нм}$.)

Трансформации спектров КР при последовательных отжигах в вакууме CVD-алмаза, облученного нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, и природного алмаза, облученного нейтронами с флюенсом $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, представлены на рис. 2. При повышении температуры отжига (что эквивалентно снижению уровня радиационного повреждения) первоначально широкая полоса вблизи $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ разрешается в виде структуры, состоящей из нескольких полос с различающейся зависимостью интенсивности КР от температуры отжига. Происходит не только уменьшение полусиры и их высокочастотное смещение, но и перераспределение интенсивностей отдельных полос. Отжиг при температурах выше 1000 °C практически полностью подавляет интенсивность большинства компонент полосы « 1630 см^{-1} ».

Совместный анализ изменений спектров КР нейтронно-облученных алмазов при отжигах (рис. 2) и ионно-имплантированных алмазов в зависимости от уровня радиационного повреждения, выраженного в единицах расчетной концентрации вакансий (рис. 3) позволили выделить группу полос ($1637, 1658$ и 1689 см^{-1}), изменяющихся несинхронно. Наличие нескольких компонент, пороговая зависимость интенсивности от концентрации вакансий и поведение при отжиге не согласуются с имеющимся в литературе предположением [8] о том, что данная полоса в спектрах КР обусловлена одиночными расщепленными [100] междоузлиями.

Поскольку в углеродных материалах колебания с частотами $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ характерны для одиночных С=С связей, то есть все основания утверждать, что центры, ответственные за полосу « 1630 см^{-1} », локализованы преимущественно вблизи аморфизованных областей и являются прекурсорами графитизации подвергшихся радиационной обработке алмазов.

В УДА полосу 1630 см^{-1} чаще всего приписывают деформационным колебаниям ОН-групп, адсорбированных на поверхности наночастиц

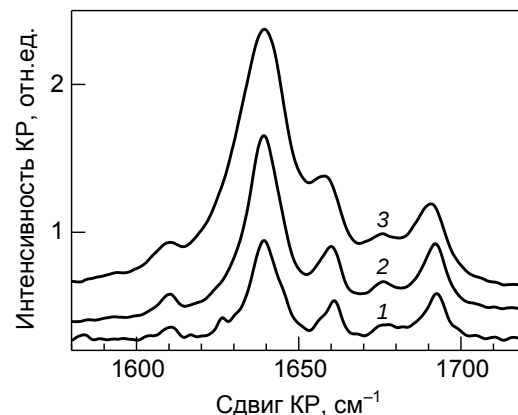


Рис. 3. Спектры КР природного алмаза, имплантированного ионами никеля с энергией 335 МэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Спектр 1 соответствует расчетной концентрации вакансий $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 2 – $3.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и 3 – $6.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (Спектры записаны при комнатной температуре с возбуждением на $\lambda = 532 \text{ нм}$)

[10]. Как известно, гидроксильные группы проявляются в ИК спектрах наноалмазов при температурах не выше 200 °C . Поэтому минимальные различия между спектрами, измеренными при 400 °C (спектр 2 на рис. 4) и при комнатной температуре после отжига при 450 °C (спектр 3 на рис. 4) опровергает такую интерпретацию.

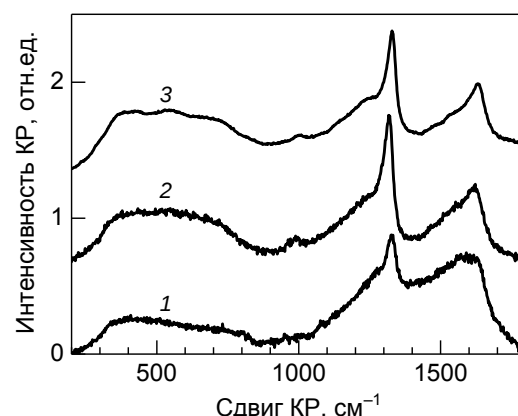


Рис. 4. Спектры КР порошка УДА: 1 – исходный, записан при комнатной температуре, 2 – записан при температуре 400 °C на воздухе, 3 – записан при комнатной температуре после отжига при 450 °C на воздухе в течение 0.5 часа. Длина волны возбуждения $\lambda = 488 \text{ нм}$

Если в радиационно-поврежденных алмазах при уменьшении уровня радиационного повреждения полоса « 1630 см^{-1} » распадается на несколько компонент и практически полностью исчезает при температурах выше 1000 °C , то в УДА ее поведение имеет совершенно иной характер. Отжиг в вакууме при температурах вплоть до 1200 °C (с последующим отжигом при 450 °C на воздухе для удаления формирующегося на поверхности УДА слоя sp^2 -углерода) не приводит к ощутимым изменениям соотношения между отдельными компонентами спектров КР (рис. 5).

Обнаруженная неизменность формы полосы « 1630 см^{-1} » в УДА после высокотемпературных отжигов, при которых происходит графитизация поверхности кристаллитов, позволяет нам утвер-

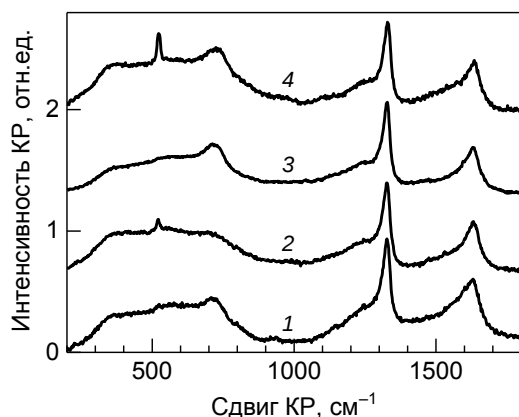


Рис. 5. Спектры КР порошка УДА, отожженного в вакууме при 900 °C (1), 1000 °C (2), 1100 °C (3) и 1200 °C (4) с последующим отжигом на воздухе при 450 °C. (Спектры записаны на воздухе при комнатной температуре с возбуждением на $\lambda = 488$ нм)

ждать, что эта полоса обусловлена не поверхностными, а объемными дефектами. Это хорошо согласуется с данными о том, что полоса на 1630 см^{-1} в спектрах КР УДА слабо зависит от химической обработки и отжигов, например, от окисления на воздухе либо фторирования [11-12]. Судя по полученным данным, эта полоса обусловлена термостабильными дефектами в объеме УДА.

Закключение

Обнаружено, что в радиационно-поврежденных алмазах полоса « 1630 см^{-1} » состоит, по меньшей мере, из семи компонент, и их интенсивность по-разному зависит от уровня радиационного повреждения. Обнаружено, что отжиг при температуре выше 1000 °C практически полностью подавляет интенсивность этой полосы.

Показано, что отжиг при температурах вплоть до 1200 °C слабо влияет на соотношение амплитуд алмазного пика и полосы « 1630 см^{-1} » в спектрах КР УДА, что свидетельствует об объемном характере дефектов, ответственных за эту полосу. Сделан вывод, что указанные дефекты в УДА имеют иную природу, чем центры в радиационно-поврежденных алмазах, ответственные за группу полос в том же спектральном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке грантов 16-32-00068, 17-52-04085 и 15-02-02875 РФФИ, а также гранта Ф17РМ-091 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

1. Shenderova O.A., Vlasov I.I., Turner S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 29. P. 14014-14024.
2. Hounscome L.S., Jones R., Martineau P.M. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 125203 (8 pp.).
3. Yoshikawa M., Mori Y., Obata H. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 5. P. 694-696.
4. Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 074302 (16 pp.).
5. Hyde-Volpe D., Slepetz B., Kertesz M. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 21. P. 9563-9567.
6. Praver S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 332. № 1-2. P. 93-97.
7. Kalish R., Reznik A., Praver S. et al. // Phys. Stat. Sol. A. 1999. V. 174. № 1. P. 83-99.
8. Praver S., Rosenblum I., Orwa J.O. et al. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 390. № 4-6. P. 458-461.
9. Хомич А.А., Попович А.Ф., Поклонская О.Н. и др. // Нелинейный мир. 2016. Т. 14. № 1. С. 69-71.
10. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Yu. // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 2. P. 273-279.
11. Mermoux M., Crisci A., Petit T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 40. P. 23415-23425.
12. Dubois M., Guérin K., Batisse N. et al. // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2011. V. 40. № 4. P. 144-154.

ON THE NATURE OF THE “ 1630 cm^{-1} ” BAND IN THE RAMAN SPECTRA OF DIAMONDS

A.A. Khomich^{1, 2)}, И.И. Власов²⁾, О.А. Shenderova³⁾, О.Н. Poklonskaya⁴⁾, А.Н. Dzeraviah⁴⁾, А.А. Averin⁵⁾,
А.Ф. Попович^{1, 2)}, R.A. Khmelniitsky^{1, 6)}, S.A. Vyrko⁴⁾, А.В. Khomich^{1, 6)}

¹⁾Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,
pl. Vvedenskogo 1, 141190 Fryazino, Russia, antares-610@yandex.ru

²⁾Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova str., 117942 Moscow, Russia, antares-610@yandex.ru

³⁾Adamas Nanotechnologies Inc., 8100 Brownleigh Dr., Raleigh, North Carolina 27617, USA,
oshenderova@adamasnano.com

⁴⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, poklonski@bsu.by

⁵⁾Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
31 Leninsky ave., 119071 Moscow, Russia, alx.av@yandex.ru

⁶⁾Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninsky ave, 119991 Moscow, Russia, roma@lebedev.ru

Raman spectra of various radiation-damaged diamonds and ultradispersed nanodiamonds (UDD) are investigated. The influence of annealing on the intensity and structure of the 1630 cm^{-1} band is studied. It is shown that in bulk diamonds this band decomposes into several components with a decrease in the level of radiation damage or annealing, and is completely annealed at temperatures above 1000 °C, while in UDD annealing up to 1200 °C does not significantly affect its shape and intensity.