

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ РЕАКТОРНЫМИ НЕЙТРОНАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИРОДНЫХ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CVD АЛМАЗОВ

А.И. Ковалев<sup>1)</sup>, Н.И. Горбачук<sup>1)</sup>, С.А. Вырко<sup>1)</sup>, Н.А. Поклонский<sup>1)</sup>,  
М.В. Козлова<sup>2)</sup>, В.А. Дравин<sup>3)</sup>, А.В. Хомич<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Московский государственный университет, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991 Москва, Россия

<sup>3)</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр. 53, 117924 Москва, Россия

<sup>4)</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского 1, 141190 Фрязино, Россия

*kovalev.aleksand@gmail.com, gorbachuk@bsu.by, vyrkosergey@tut.by, poklonski@bsu.by,  
marija-kozlova@yandex.ru, dravin@lebedev.ru, alex-khomich@mail.ru*

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы процессы трансформации алмазов в графитоподобный материал при их облучении быстрыми реакторными нейтронами, а также в результате имплантации ионами гелия со степенью радиационного повреждения выше критической, при превышении которой алмаз при последующих отжигах не восстанавливает свою кристаллическую решетку, а трансформируется в конечном итоге в поликристаллический графит. Установлено, что форма спектров КРС при высокой степени радиационного повреждения алмаза определяется эффектом конфинмента фононов, сопровождающимся усилением и уширением G-полосы. Измерения импеданса кристаллических зерен природного алмаза до и после облучения быстрыми нейтронами показали, что трансформации в спектрах КРС сопровождаются увеличением диэлектрической проницаемости на частоте измерительного сигнала  $f = 10$  kHz примерно на 53%, а также увеличением электрической проводимости на частоте  $f = 300$  kHz примерно в 35 раз.

**Ключевые слова:** алмаз; нейтроны; имплантация ионами гелия; комбинационное рассеяние света; импеданс.

## OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE NATURAL AND POLYCRYSTALLINE CVD DIAMONDS IRRADIATED WITH FAST REACTOR NEUTRONS

A.I. Kavaleu<sup>1)</sup>, N.I. Gorbachuk<sup>1)</sup>, S.A. Vyrko<sup>1)</sup>, N.A. Poklonski<sup>1)</sup>,  
M.V. Kozlova<sup>2)</sup>, V.A. Dravin<sup>3)</sup>, A.V. Khomich<sup>4)</sup>

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

<sup>2)</sup>Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia

<sup>3)</sup>Lebedev Physical Institute RAS, 53 Leninskii Ave., 117924 Moscow, Russia

<sup>4)</sup>Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS,  
1 Vvedenskogo Sq., 141190 Fryazino, Russia

*kovalev.aleksand@gmail.com, gorbachuk@bsu.by, vyrkosergey@tut.by, poklonski@bsu.by,  
marija-kozlova@yandex.ru, dravin@lebedev.ru, alex-khomich@mail.ru*

The transformation of diamond into graphite-like material as a result of irradiation with fast reactor neutrons have been studied by Raman spectroscopy and by the measurements of electrical capacitance and impedance. It is shown that the shape of the Raman spectra at a high degree of radiation damage to diamond is determined by the phonon confinement effects. When the degree of radiation damage to diamond is higher than the critical one, the diamond crystal lattice does not recover as a result of subsequent annealing, and transformed eventually into polycrystalline graphite. The excess of the critical level of radiation damage was also accompanied by the enhancement and broadening of the G-band in the Raman spectra. Impedance 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 permittivity by approximately 53% at the measuring signal frequency  $f = 10$  kHz, as well as by an increase in electrical conductivity by about 35 times at the frequency  $f = 300$  kHz.

**Keywords:** diamond; neutrons; helium ion implantation; Raman scattering; impedance.

### Введение

Электронная подсистема дефектов структуры (строения) в частично разупорядоченном алмазе характеризуется множеством метастабильных состояний [1]. Облучение алмаза большими флюенсами быстрых нейтронов создает высокую концентрацию дефектов его структуры [2]. Степень радиационного повреждения, при которой алмаз сразу после облучения или при последующем термическом отжиге приобретает характерные для графита

свойства, называется критической.

Исследование электрических [3, 4] и оптических [5, 6] свойств алмазов с радиационными дефектами актуальны для целей дозиметрии [7, 8].

Цель работы – изучить трансформацию спектров КРС природных и CVD (chemical vapor deposition) алмазов по мере увеличения степени их радиационного повреждения реакторными нейтронами вплоть до критической степени повреждения и выше, а также исследовать импеданс кристаллических зерен природного алмаза типа IIa с критиче-

ской степени радиационного повреждения.

### Методика эксперимента

В работе исследованы осажденные из газовой фазы (CVD) алмазы, облученные в реакторе ИВВ-2М в потоке быстрых нейтронов  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  флюенсами  $\Phi$  от  $3 \cdot 10^{18}$  до  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  [9]. Также исследовались кристаллические зерна природного алмаза типа IIa (средний размер зерна  $\approx 0.5 \text{ nm}$ ). Зерна природного алмаза IIa облучались быстрыми реакторными нейтронами (кинетическая энергия нейтронов  $> 100 \text{ keV}$ , флюенс  $\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) в атомном реакторе бассейнового типа ВВЭР-1000 [10]. Пластины природного алмазов были имплантированы ионами He на ускорителе "High Voltage Engineering Europe" с набором энергий и флюенсов, обеспечивающим однородное радиационное повреждение в слое толщиной  $\approx 670 \text{ nm}$  с суммарным флюенсом от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  [11].

Измерения спектров КРС выполнялись на спектрометрах Horiba Jobin Yvon LabRAM HR, Nanofinder HE (Lotis TII-Tokyo Instruments) и Bruker Senterra с возбуждением на 473, 488 и 532 nm. Измерения импеданса зерен природного алмаза выполнялись на LCR-метре Agilent E4980A в диапазоне частот  $f$  от 5 kHz до 2 MHz по стандартной методике [12–14]. В качестве контактных электродов использовались два плоских диска из бронзы, каждый диаметром 7.5 mm. Зерна алмаза (115 штук) плотно засыпались между электродами, расположенными в изолирующем держателе. Все измерения проводились при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

Для исследования фазового перехода алмаз–графит при сверхкритическом радиационном повреждении алмаза быстрыми реакторными нейтронами или при ионной имплантации подходит спектроскопия КРС, поскольку позволяет с высоким пространственным разрешением получать информацию о степени разупорядоченности, величине упругих напряжений в радиационно-поврежденном алмазе, об относительных концентрациях различных точечных и протяженных дефектов структуры и др.

При докритической степени радиационного повреждения образцы представляют собой области аморфизованного алмаза с длиной когерентности фононов порядка 1 nm (это примерно три параметра решетки), которые присутствуют в виде включений в каркасе алмазной решетки и удерживаются от перехода в аморфный графит сжимающими напряжениями (несколько гигапаскалей), источником которых является различная удельная плотность материалов.

При увеличении степени радиационного повреждения алмаза в спектрах КРС наряду с G-полосой с максимумом на  $1540\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$  регистрируются низкочастотные полосы с максимумами на  $450$  и  $700 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, спектры 8–11), аналогичные наблюдавшимся в спектрах КРС напыленных углеродных пленок с наноразмерными углеродными кластерами [15]. Положения максимумов этих двух низкочастотных полос совпадают по частотам с оптическим и акустическим фононами в графите в точке M зоны Бриллюэна. Это позволяет предпо-

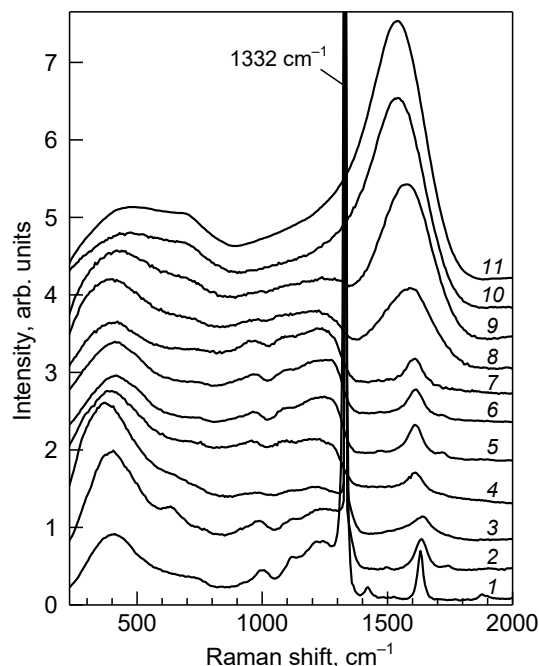


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света CVD алмазов, измеренные после их облучения в потоке быстрых нейтронов в реакторе ИВВ-2М флюенсами  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (спектр 1),  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (4),  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (5) и  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (6), природных алмазов, облученных в реакторе ВВЭР-1000 флюенсами  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (7),  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (8) и  $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (9), а также природных алмазов после имплантации ионами гелия с дозами:  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (2),  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (3),  $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (10) и  $25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (11). Для наглядности спектры последовательно смещены вверх

Fig. 1. Raman spectra of CVD diamonds, measured after irradiation in a stream of fast neutrons in IVV-2M reactor with fluences of  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (spectrum 1),  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (4),  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (5) and  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (6), natural diamonds irradiated in VVER-1000 reactor with fluences of  $2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (7),  $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (8) and  $3.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (9), as well as natural diamonds after implantation with helium ions with doses:  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (2),  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (3),  $10 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (10) and  $25 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (11). For clarity, the spectra are sequentially shifted upwards

ложить, что обе низкочастотные полосы КРС обусловлены эффектом конфайнмента фононов в графите. По мере повышения радиационного повреждения G-полоса уширяется и смещается к меньшим частотам (рис. 1).

Степень радиационного повреждения для образцов алмаза со спектрами 8 и 9 на рис. 1 является переходной, поскольку в этих спектрах КРС регистрируются полосы, характерные как для аморфного алмаза, так и для аморфного графита. Именно такие облученные нейтронами образцы и были выбраны для проведения электрических измерений.

Результаты измерений зависимости емкости и тангенса диэлектрических потерь зерен природного алмаза до и после облучения их быстрыми нейтронами ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) от частоты  $f$  в диапазоне от 5 kHz до 2 MHz представлены на рис. 2.

Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r$  образцов оценивалась из соотношения

$$\epsilon_r = C/C_{\text{cell}}, \quad (1)$$

где  $C$  – электрическая емкость ячейки с образцом (зернами алмаза),  $C_{\text{cell}}$  – емкость пустой ячейки.

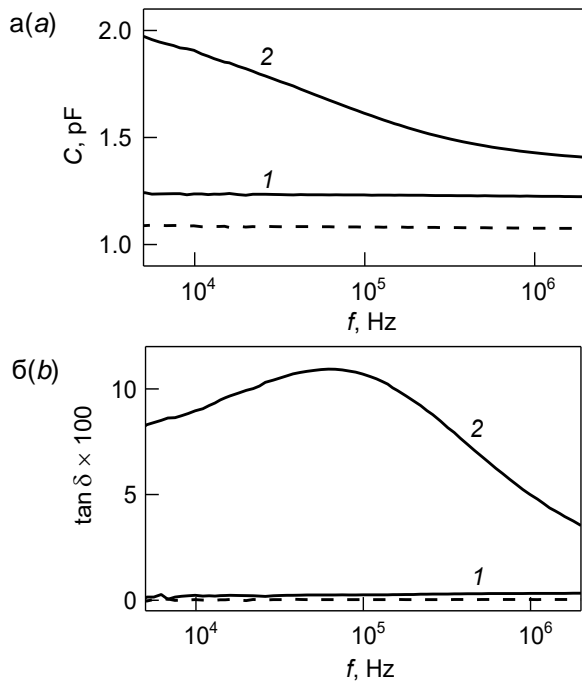


Рис. 2. Частотная зависимость электрической емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б): пустой ячейки (штриховая линия), исходных зерен природного алмаза (1), облученных нейтронами ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) зерен алмаза (2)

Fig. 2. Frequency dependence of electric capacitance (a) and loss tangent (b) for empty cell (dashed line), virgin natural diamond grains (1) and irradiated with fast neutrons ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) diamond grains (2)

На рис. 3(а) показаны полученные из соотношения (1) зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  от частоты  $f$  измерительного сигнала. Видно, что облучение зерен алмаза нейтронами увеличивает их диэлектрическую проницаемость на частоте  $f = \omega/2\pi = 10 \text{ kHz}$  приблизительно на 53%. Измеренная относительная диэлектрическая проницаемость исходных (необлученных) зерен алмаза ( $\epsilon_r \approx 1.14$ ) оказалась меньше диэлектрической проницаемости кристалла алмаза  $\epsilon_r = 5.7$ , так что фактор заполнения межэлектродного пространства (активной области) измерительной ячейки зернами алмаза составляет  $1.14/5.7 \approx 20\%$ .

Для параллельной эквивалентной RC-схемы замещения тангенс диэлектрических потерь

$$\text{tg } \delta = \sigma/\omega\epsilon_0\epsilon_r = 1/\omega CR, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость,  $\omega = 2\pi f$  – угловая частота,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $C$  – электрическая емкость образца в измерительной ячейке,  $R$  – электрическое сопротивление образца.

Из (2) находим электрическое сопротивление

$$R = 1/(\omega C \text{tg } \delta), \quad (3)$$

На рис. 3(б) приведены частотные зависимости электрического сопротивления, полученные из соотношения (3) с учетом результатов измерений емкости  $C$ , показанных на рис. 2(а), и тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , показанных на рис. 2(б).

Из рис. 3(б) видно, что облучение зерен природного алмаза нейтронами увеличивает их электрическую проводимость на частоте измерительного сигнала  $f = 300 \text{ kHz}$  примерно в 35 раз.

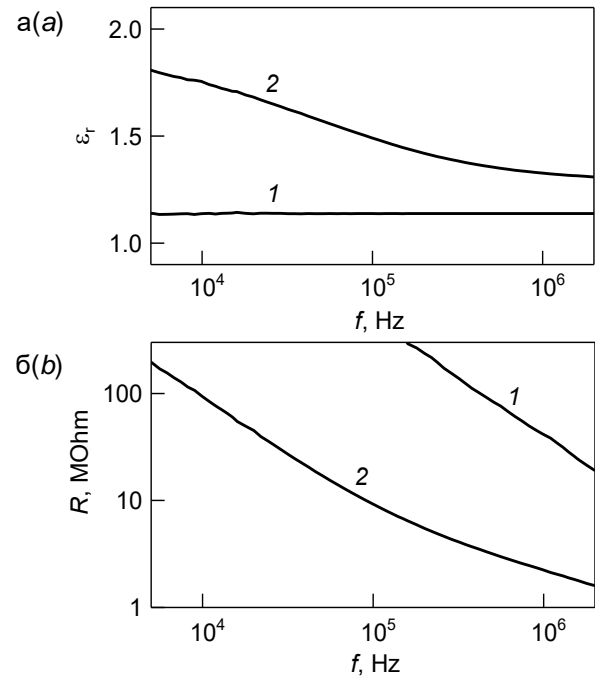


Рис. 3. Частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости (а) и электрического сопротивления (б) исходных зерен природного алмаза (1), облученных нейтронами ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) зерен алмаза (2)

Fig. 3. Frequency dependence of relative permittivity (a) and electrical resistance (b) for virgin natural diamond grains (1) and irradiated with fast neutrons ( $\Phi \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) diamond grains (2)

Результаты электрических измерений зерен алмаза на переменном токе подтверждают данные регистрации спектров КРС. Согласно теории эффективной среды и теории протекания наличие электропроводящих включений (очагов аморфной фазы) в диэлектрической матрице приводит к увеличению  $\epsilon_r$ . Роль диэлектрической матрицы в данном случае играет алмаз, содержащий точечные дефекты, но сохранивший исходную кристаллическую структуру. Проводящими включениями выступают области аморфизованного графита. Рост диэлектрической проницаемости исследованных образцов может происходить как за счет межфазной поляризации, так и за счет электронной поляризации очагов графитовой фазы нанометровых размеров, когда сама «частица графита» превращается в своеобразный электрический диполь. К дополнительному увеличению диэлектрической проницаемости может приводить также перезарядка «участующих» в прыжковой проводимости точечных дефектов алмазной матрицы.

### Заключение

В широком диапазоне степеней радиационного повреждения изучены трансформации спектров КРС облученных быстрыми нейтронами или имплантированными ионами гелия природных и CVD алмазов. Обнаружено, что в спектрах КРС алмазов с критической степенью повреждения присутствуют полосы, характерные как для аморфного алмаза, так и для аморфного графита. Данные спектроскопии КРС подтверждены измерениями импеданса зерен природного алмаза. Установлено, что облу-

чение нейтронами флюенсом  $\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  приводит к заметному увеличению электрической проводимости и диэлектрической проницаемости зерен. Максимум диэлектрических потерь в массиве облученных зерен наблюдается при частоте  $\approx 50 \text{ kHz}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф19PM-054) и РФФИ (грант № 19-52-04008), а также Государственной программы научных исследований РБ «Физматтех».

### Библиографические ссылки

1. Поклонская О.Н., Вyrко С.А., Лапчук Н.М. Имплантированный высокоэнергетическими ионами ксенона кристалл природного алмаза: состояние спинового стекла. *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физ.-мат. наук* 2013; (4): 78–83.
2. Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Горбачук Н.И., Николаенко В.А., Бачучин И.В. Наноструктурирование кристаллических зерен природного алмаза ионизирующим излучением. *Физика и техника полупроводников* 2005; 39(8): 931–934.
3. Kalish R., Reznik A., Nugent K.W., Prawer S. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 1999; 148: 626–633.
4. Almaviva S., Angelone M., Marinelli M., Milani E., Pillon M., Prestopino G. et al. Characterization of damage induced by heavy neutron irradiation on multilayered  ${}^6\text{LiF}$ -single crystal chemical vapor deposition diamond detectors. *J. Appl. Phys.* 2009; 106(7): 073501(10pp.).
5. Mita Y., Yamada Y., Nisida Y., Okada M., Nakashima T. Infrared absorption studies of neutron-irradiated type Ib diamond. *Physica B* 2006; 376-377: 288–291.
6. Yano T., Sawabe T., Yoshida K., Yamamoto Y. High-temperature neutron irradiation effects on CVD-diamond, silicon and silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials* 2009; 386-388: 1018–1022.
7. Lohstroh A., Sellin P.J., Gkoumas S., Al-Barakaty H., Veeramani P., Özsan M.E. et al. The effect of fast neutron irradiation on the performance of synthetic single crystal diamond particle detectors. *Diamond and Related Materials* 2010; 19(7-9): 841–845.
8. Zhang M., Xia Y., Wang L., Gu B. CVD diamond devices for charged particle detection. *Semiconductor Science and Technology* 2005; 20(6): 555–558.
9. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponomov Yu.S., Ralchenko V.G., Konov V.I., Goshchitskii B.N. et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
10. Николаенко В.А., Красиков Е.А., Амаев А.Д. Влияние повторного облучения на радиационные повреждения в алмазе. *Атомная энергия* 2013; 114(2): 103–104.
11. Khmel'nitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Latushko M.I., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2013; 304: 5–10.
12. Mankin R.W., Callahan P.S. Derivation of equations which relate the effective surface charge density of a dielectric or electret to measurable parameters. *Journal of Applied Physics* 1977; 48(3): 1372–1374.
13. Берман Л.С., Клингер П.М., Фистуль В.И. Определение параметров глубоких центров в перекомпенсированном полупроводнике методом температурной зависимости емкости и активной проводимости. *Физика и техника полупроводников* 1989; 23(11): 1947–1950.
14. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Ксеневиц В.К., Поклонская О.Н., Карькин А.Е., Ральченко В.Г. и др. *В кн.: Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. трудов VII Междунар. конф., 28 июня – 1 июля 2010 г., Санкт-Петербург.* СПб.: Изд-во Поли-

техн. ун-та; 2010. С.157–158.

15. Casari C.S., Li Bassi A., Baserga A., Ravagnan L., Piseri P., Lenardi C. et al. Low-frequency modes in the Raman spectrum of  $sp$ - $sp^2$  nanostructured carbon. *Physical Review B* 2008; 77(19): 195444(7pp.).

### References

1. Poklonskaya O.N., Vyrko S.A., Lapchuk N.M. Implantirovanny vysokoenergeticheskimi ionami ksenona kristall prirodnoho almaza: sostoyanie spinovogo stekla. [A natural diamond crystal implanted with high-energy xenon ions: the state of spin glass]. *Izvestiya Natsional'noy akademii nauk Belarusi. Seriya fiziko-matematicheskikh nauk* 2013; (4): 78–83. (In Russian).
2. Poklonski N.A., Lapchuk T.M., Gorbachuk N.I., Nikolaenko V.A., Bachuchin I.V. Nanostructuring of crystalline grains of natural diamond using ionizing radiation. *Semiconductors* 2005; 39(8): 894–897.
3. Kalish R., Reznik A., Nugent K.W., Prawer S. The nature of damage in ion-implanted and annealed diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 1999; 148: 626–633.
4. Almaviva S., Angelone M., Marinelli M., Milani E., Pillon M., Prestopino G. et al. Characterization of damage induced by heavy neutron irradiation on multilayered  ${}^6\text{LiF}$ -single crystal chemical vapor deposition diamond detectors. *J. Appl. Phys.* 2009; 106(7): 073501(10pp.).
5. Mita Y., Yamada Y., Nisida Y., Okada M., Nakashima T. Infrared absorption studies of neutron-irradiated type Ib diamond. *Physica B* 2006; 376-377: 288–291.
6. Yano T., Sawabe T., Yoshida K., Yamamoto Y. High-temperature neutron irradiation effects on CVD-diamond, silicon and silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials* 2009; 386-388: 1018–1022.
7. Lohstroh A., Sellin P.J., Gkoumas S., Al-Barakaty H., Veeramani P., Özsan M.E. et al. The effect of fast neutron irradiation on the performance of synthetic single crystal diamond particle detectors. *Diamond and Related Materials* 2010; 19(7-9): 841–845.
8. Zhang M., Xia Y., Wang L., Gu B. CVD diamond devices for charged particle detection. *Semiconductor Science and Technology* 2005; 20(6): 555–558.
9. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponomov Yu.S., Ralchenko V.G., Konov V.I., Goshchitskii B.N. et al. Neutron irradiation effects in chemical-vapor-deposited diamond. *Physical Review B* 2008; 78(3): 033204(4pp.).
10. Nikolaenko V.A., Krasikov E.A., Amayev A.D. Effect of re-irradiation on radiation damage in diamond. *Atomic Energy* 2013; 114(2): 122–127.
11. Khmel'nitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A., Latushko M.I., Khomich A.A., Khomich A.V. et al. Mechanical stresses and amorphization of ion-implanted diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 2013; 304: 5–10.
12. Mankin R.W., Callahan P.S. Derivation of equations which relate the effective surface charge density of a dielectric or electret to measurable parameters. *Journal of Applied Physics* 1977; 48(3): 1372–1374.
13. Berman L.S., Klinger P.M., Fistul' V.I. Determination of the parameters of deep centers in an overcompensated semiconductor from the temperature dependence of the capacitance and active conductance. *Soviet Physics. Semiconductors* 1989; 23(11): 1206–1208.
14. Poklonski N.A., Gorbachuk N.I., Ksenevich V.K., Poklonskaya O.N., Kar'kin A.E., Ral'chenko V.G. et al. In: *Amorphous and microcrystalline semiconductors: Proc. VII Int. conf., 28 June – 1 July 2010, Saint-Petersburg.* SPb.: Polytech. Univ. Publ.; 2010. p.157–158. (In Russian).
15. Casari C.S., Li Bassi A., Baserga A., Ravagnan L., Piseri P., Lenardi C. et al. Low-frequency modes in the Raman spectrum of  $sp$ - $sp^2$  nanostructured carbon. *Physical Review B* 2008; 77(19): 195444(7pp.).