СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А.А. Хомич[1)], О.С. Кудрявцев[1), 2)], М.В. Козлова[1), 3)]
[1)]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, пл. Введенского 1, Фрязино 141190, Россия, antares-610@yandex.ru*
[2)]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, Москва 117942, Россия, leolegk@mail.ru*
[3)]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, Москва 119991, Россия, marija-kozlova@yandex.ru*

В зависимости от степени радиационного повреждения и от температуры последующих высокотемпературных отжигов исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КР) облученных быстрыми нейтронами или имплантированными ионами МэВ ионами радиационно-модифицированных природных и осажденных из газовой фазы (CVD) алмазов, а также химически очищенных детонационных наноалмазов. Показано, что в радиационно-поврежденных алмазах полоса «1640» состоит из нескольких пиков гауссовой формы, относительная интенсивность которых меняется как в зависимости от степени радиационного разупорядочения, так и от температуры последующего отжига. Обнаружено, что полоса «1640» в спектрах КР радиационно-поврежденных алмазов полностью отжигается при температурах выше 1000 °С, в то время как в детонационных наноалмазах отжиг до 1200 °С не оказывает существенного влияния на ее форму и интенсивность. Установлено, что спектральное положение полосы «1640» и ее интенсивность относительно бозонного пика может служить критерием критического радиационного повреждения алмаза.

Ключевые слова: алмаз; ионная имплантация; нейтроны; комбинационное рассеяние; дефекты.

RAMAN SPECTRA OF RADIATION-MODIFIED DIAMONDS AND DETONATION NANODIAMONDS

A.A. Khomich[1)], O.S. Kudryavtsev[1), 2)], M.V. Kozlova[1), 3)]
[1)]*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, 1 Vvedenskogo Sq., Fryazino 141190, Russia, antares-610@yandex.ru*
[2)]*Prokhorov Institute of General Physics RAS, 38 Vavilova Str., Moscow 117942, Russia, leolegk@mail.ru*
[3)]*Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia, marija-kozlova@yandex.ru*

Raman spectra of irradiated with fast neutrons or MeV ion-implanted radiation-damaged natural and CVD diamonds and of chemically purified detonation nanodiamonds were studied depending on the degree of radiation damage and on the temperature of subsequent high-temperature annealing's. The shape of the Raman spectra of the samples under study is determined by the effect of phonon confinement, which manifests itself in the form of an intense bosonic peak with a maximum near 400 cm^{-1} and a wide structural band up to 1300 cm^{-1}, which repeats the spectrum of the density of phonon states of diamond. It is shown that the "1640" band in radiation-damaged diamonds consists of at least six Gaussian peaks with maxima at 1610, 1626, 1639, 1660, 1667 and 1692 cm^{-1}, corresponding to the vibrations of various intrinsic radiation defects containing C=C bonds in their structure. The relative intensity of these peaks varies both depending on the degree of radiation damage and on the subsequent annealing temperature. It has been found that the "1640" band in the Raman spectra of radiation-damaged diamonds is completely annealed at temperatures above 1000°C and that the spectral position of the "1640" band and its intensity relative to the bosonic peak can serve as a criterion for critical radiation damage of a diamond. In the detonation nanodiamonds "1640" band is insensitive to annealing up to 1200°C and is due to the defects at the bulk of nanodiamonds.

Keywords: diamond; ion implantation; neutron irradiation; Raman spectra; defects; annealing.

Введение

Спектроскопия КР является эффективным методом исследования структуры и фононных мод различных материалов на основе углерода. В случае радиационно-поврежденных (РП) алмазов и наноразмерных алмазов детонационного синтеза (ДНА) форма спектров КР в их низкочастотной части определяется эффектом конфайнмента фононов, что проявляется в виде интенсивного бозонного пика с максимумом вблизи 400 см$^{-1}$ и широкой структурной полосой вплоть до 1300 см$^{-1}$, повторяющей спектр плотности фононных состояний алмаза [1]. В высокочастотной части спектров КР ДНА, а также РП алмазов обычно доминирует полоса с максимумом около 1640 см$^{-1}$, смещающаяся к меньшим частотам с ростом уровня радиационного повреждения (рис. 1). Полоса «1640» не может быть приписана какой-либо чистой форме sp^3-углерода и ее природа в спектрах РП и УДА алмазах до сих пор дискуссионная.

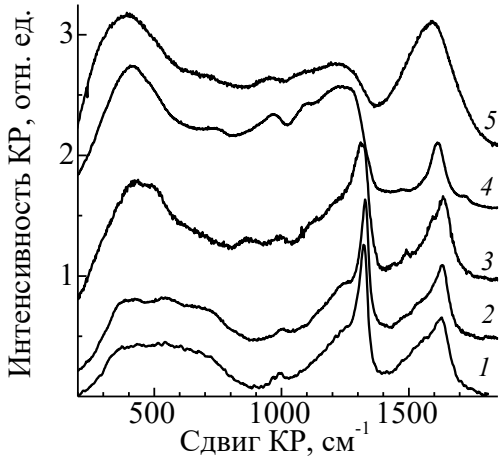

Рис. 1. Спектры КР ДНА со средним размером кристаллитов 6 нм до (1) и после (2) отжига при 450 °С, а также природных алмазов, имплантированного ионами Хе с энергией 130 МэВ (концентрация вакансий ~10^{23} см$^{-3}$) (3) и облученных нейтронами с Ф = 1×10^{20} см$^{-2}$ (4) и 3×10^{20} см$^{-2}$ (5)

В РП алмазах некоторые исследователи связывают полосу «1640» с колебаниями расщепленного междоузлия <100> [2] или с изолированной бивакансии [V−C=C−V] [3], а в ДНА еще и с различными поверхностными дефектами - чешуйки графита, фрагменты sp^2-цепи, пяти- или семичленные кольца [4] или суперпозиция sp^2-углеродной полосы при 1590 см$^{-1}$ с пиком гидроксильных групп при 1640 см$^{-1}$ [5]. Цель работы – установить вероятную природу полосы «1640» в спектрах КР алмазов детонационного синтеза и радиационно-поврежденных алмазов.

Материалы и методы исследования

Были исследованы три группы образцов: (i) осажденные в СВЧ плазме (CVD) и природные алмазы, облученные быстрыми нейтронами (флюенс нейтронов в диапазоне от 3×10^{18} до 3×10^{20} см$^{-2}$) при 325 ± 10 К; (ii) природные алмазы, имплантированные ионами гелия либо никеля; (iii) наноразмерные алмазы со средним размером кристаллов 6 нм, полученные детонационным методом из смеси тринитротолуол/гексоген и подвергнутые глубокой химической очистке от неупорядоченной углеродной sp^2-фазы. Спектры КР измеряли на рамановском спектрометре LABRAM HR, NanofinderHE с возбуждением на длине волны λ = 473 нм. Образцы отжигали в печи с графитовыми стенками в вакууме 10^{-5} Торр при температурах от 200 до 1600 °С в течение 60 минут при фиксированной температуре.

Результаты и их обсуждение

Характерные спектры КР радиационно-модифицированных алмазов и алмазов ДНА очень похожи по форме (рис. 1). Это обусловлено близкими величинами свободной длины пробега (когерентности) фононов, составляющей единицы нм.

В алмазах, облученных быстрыми нейтронами либо имплантированных MeV-ионами, при снижении уровня РП полоса «1640» распадается на несколько составляющих и практически полностью исчезает при температурах выше 1000 °С (рис. 2). В ДНА поведение этой полосы при отжигах заметно различается. Вакуумный нагрев до температуры 1200 °С с последующим отжигом при 450 °С на воздухе для удаления слоя sp^2-углерода,

образующегося на поверхности ДНА в процессе отжига, не приводит к заметным изменениям полосы «1640» относительно других компонентов спектра КР (рис. 3). Как было показано в [6], смещение максимума полосы на 1560 см$^{-1}$ или возрастание ее амплитуды до трехкратной по сравнению с бозонным пиком соответствует критическому уровню степени РП алмаза, когда в ходе отжигов происходит фазовый переход 1 рода «алмаз-графит».

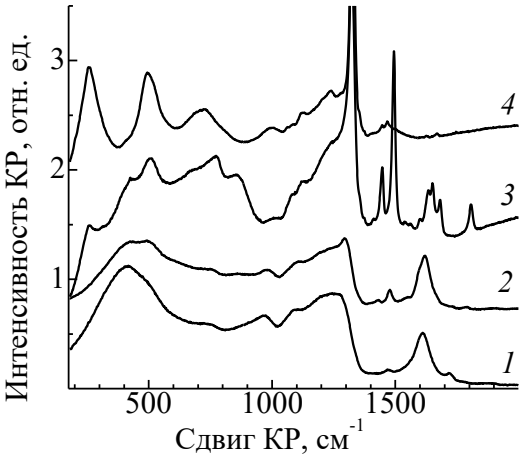

Рис. 2. Спектры КР порошка ДНА, отожженного при 450 °С (1), 900 °С (2), 1100 °С (3) и 1200 °С (4) с последующим отжигом на воздухе при 450 °С

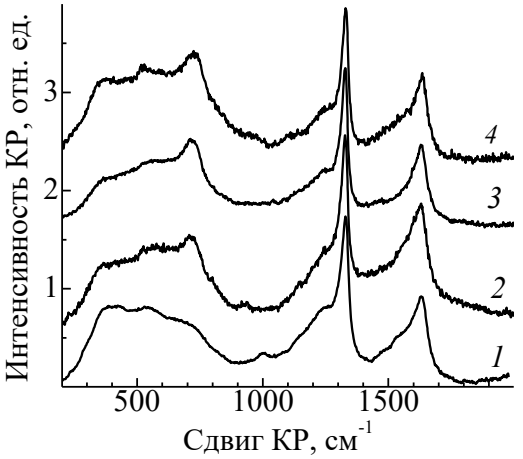

Рис. 3. Спектры КР CVD-алмаза, облученного нейтронами с Ф = 1×10^{19} см$^{-2}$ до (1) и после отжигов при 470 °С (2), 870 °С (3) и 1175 °С (4)

Наблюдаемая неизменность формы полосы «1640» в ДНА после высокотемпературного прогрева в вакууме, при котором происходит графитизация поверхности кристаллита, позволяет утверждать, что в ДНА полоса «1640» обусловлена дефектами, формирующимися в объеме ДНА в процессе детонационного синтеза. Это хорошо согласуется со слабой зависимостью интенсивности и формы этой полосы от химической обработки [4] или окисления ДНА на воздухе (рис. 1, спектры 1 и 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-72-10108.

Заключение

Установлено, что в облученных быстрыми нейтронами либо ионно-имплантированных алмазах при умеренном уровне РП полоса «1640» в спектрах КР состоит не менее чем из шести пиков гауссовой формы с максимумами на 1610, 1626, 1639, 1660, 1667 и 1692 см$^{-1}$, соответствующим колебаниям различных собственных радиационных дефектов, содержащих в своей структуре C=C связи. В наноразмерных алмазах детонационного синтеза полоса «1640» не чувствительна к отжигам вплоть до 1200 ºС и обусловлена дефектами в объеме ДНА.

Библиографические ссылки

1. Khomich A.A., Khmelnitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy. *Nanomaterials* 2019; 10(6): 1166.
2. Saada D., Adler J., Kalish, R. Transformation of diamond (sp^3) to graphite (sp^2) bonds by ion-impact. *International Journal of Modern Physics C* 1998; 9(01): 61-69.
3. Hyde-Volpe D., Slepetz B., Kertesz, M. The [V−C=C−V] Divacancy and the Interstitial Defect in Diamond: Vibrational Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010; 114(21): 9563-9567.
4. Mermoux M., Chang S., Girard H. A., Arnault J. C. Raman spectroscopy study of detonation nanodiamond. *Diamond and Related Materials* 2018; 87: 248-260.
5. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders. *Chemistry of Materials* 2009; 21(2): 273-279.
6. Poklonski N.A., Khomich A.A., Svito I.A., Vyrko S.A., Poklonskaya O.N., Kovalev A.I., et al, Magnetic and optical properties of natural diamonds with subcritical radiation damage induced by fast neutrons. *Applied Sciences* 2023; 13(10): 6221.