

Структурные и оптические характеристики синтетических алмазов в нано-, микро- и миллиметровом масштабе

© A. Olejniczak¹, R. Tomala^{1,*}, P. Žemojtel¹, A.F. de Araujo Maia^{1,2}, O. Bezkravnyi¹, B. Macalik¹, O. Игнатенко³, D. Beben^{1,2}, W. Stręk¹

¹ Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland

² Nanores Sp. Z o. o. Sp. K., 51-317 Wrocław, Poland

³ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Беларусь

* e-mail: r.tomala@intibs.pl

Поступила в редакцию 15.07.2021 г.

В окончательной редакции 24.09.2021 г.

Принята к публикации 27.09.2021 г.

Синтетические алмазы являются предметом исследования во многих областях. Распознавание свойств материалов с размерами, близкими к нанометровому масштабу, имеет большое значение для фундаментальной науки и множества различных приложений. В данной работе микроалмазы, синтезированные при высоком давлении и высокой температуре (методом HPHT), и наноалмазы, полученные детонационным путём, оценивались с помощью методик XRD, SEM, TEM и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Были также выполнены измерения люминесценции в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра и сопоставлены друг с другом для оценки влияния поверхностных дефектов и размера зерен на оптические свойства алмазов.

Ключевые слова: алмазы, спектроскопия, дефекты.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51907.39-21

Введение

Возраст природных алмазов составляет в основном 1–3.3 миллиарда лет, они образовались на глубинах 150–200 km в верхней литосферной мантии при температурах 1000–1300°C и давлении 40–60 kbar [1]. Алмазы встречаются также в местах падения метеоритов [2]. На протяжении веков бриллианты считались дорогостоящим материалом для изготовления украшений, а самые редкие образцы служили символом власти и благородства [3]. Ситуация изменилась в XX веке, когда были разработаны методы производства синтетических алмазов. Первым методом получения синтетического алмаза был синтез при высоком давлении и высокой температуре (HPHT) [4]. Источник углерода высокой чистоты (графит) нагревают до 1500°C при давлении 5 GPa. Расплавленные металлы (Fe, Ni, Co) используются для растворения графита и в качестве катализатора для снижения температуры и давления, необходимых для образования алмаза из графита. Во втором методе, а именно, химическом осаждении из паровой фазы (CVD), алмазы выращивают на подложках из смеси углеводородов, в основном метана, и водорода [5]. Метод CVD требует более низких температур (700–1300°C) и давления (менее 1 atm). Еще один метод использует взрыв для преобразования углеродной подложки в нанокристаллы алмаза,

так называемые детонационные наноалмазы [6,7]. Развитие производства синтетических алмазов позволило использовать их в коммерческих целях для огранки и полировки, оптики, электроники или в качестве синтетических драгоценных камней для ювелирных изделий [8–10]. Алмаз как широкозонный материал можно рассматривать как матрицу для оптически активных ионов и центров окраски [11–13]. Алмазные порошки микрометрового размера были недавно исследованы как многообещающий материал для применения в белом освещении [14]. Однако синтетически произведенные алмазы не лишены дефектов, таких как примеси или sp^2 -гибридизированные структурные изменения [15]. Распространенные примеси, связанные с азотом, могут образовывать множественные центры окраски и снижать прозрачность синтезированных алмазов [16,17]. Целью данной работы является исследование синтетических алмазов различных размеров от нанометрового до миллиметрового. Структурные свойства исследуются методами рентгеновской дифракции (XRD) и комбинационного рассеяния, а также электронной микроскопии. Затем в работе исследуются оптические свойства, чтобы проверить влияние различных размеров алмазных зерен на их потенциальные спектроскопические применения.

Эксперимент

Методом НРНТ спекания были синтезированы микрокристаллический алмазный порошок ($100\ \mu\text{m}$) и алмазная пластина ($2\ \text{mm}$). В качестве катализатора использовался сплав никеля и марганца. Графитовый порошок вместе с катализатором перемешивали в течение 20 часов. Затем реакционную смесь прессовали под давлением $0.2\ \text{GPa}$ в цилиндрическую форму диаметром $12\ \text{mm}$ и высотой $10\ \text{mm}$. Порошок наноалмазов был синтезирован путем детонации из твердой смеси различных углеродных материалов, таких как микрографит, углеродная сажа и ультрадисперсный алмаз. В качестве реагента окисления использовали смесь 40% тротила и 60% гексогена. Порошки синтетических алмазов с размером зерен около $500\ \text{nm}$ и $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ были закуплены у компании EID Industrial Diamonds (каталожные номера ERD-UM 0-0.50 и ERD-UM 1-2 соответственно). Рентгеновские измерения порошков проводились на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$: $1.54060\ \text{\AA}$). Измерения комбинационного рассеяния света проводились с использованием спектрометра Renishaw InVia Raman, оснащенного конфокальным оптическим микроскопом DM 2500 Leica и детектором CCD в геометрии обратного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при возбуждении аргоновым лазером, излучающим на длине волны $514\ \text{nm}$, объективом $20\times$ LWD за одно сканирование с временем экспозиции $20\ \text{s}$ в спектральном диапазоне $100\text{--}3300\ \text{cm}^{-1}$. Перед накоплением данных положение пиков комбинационного рассеяния света было откалибровано с использованием эталонного образца кремния в качестве внутреннего стандарта с положением пика $520.3\ \text{cm}^{-1}$. Морфология образцов порошка была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) с помощью Helios G4 PFIB CXe DualBeam FIB/SEM, работающего при $2\ \text{kV}$ и $0.2\ \text{nA}$. Топография алмазной пластины была охарактеризована с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM) с использованием NanoSurf FlexAFM в контактном режиме. Измерения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (TEM) проводили с помощью микроскопа Philips CM-20 SuperTwin TEM, работающего при $160\ \text{kV}$. Спектры поглощения измеряли с помощью спектрофотометра Agilent Cary 5000 UV-VIS-NIR, оснащенного приставкой Praying Mantis фирмы Harrick для измерения в режиме отражения. В качестве эталона использовали порошок Al_2O_3 со средним размером зерна $50\ \text{nm}$. Спектры излучения были измерены с помощью спектрометра Stellarnet Silver-Nova и лазерного диода CNI Lasers $266\ \text{nm}$ мощностью $50\ \text{mW}$ в качестве источника возбуждения. Времена затухания люминесценции измеряли с помощью лазера Libra фирмы Coherent ($1\ \text{mJ}$, $89\ \text{fs}$), оптического параметрического усилителя OPerA-Solo и Streak Camera фирмы Hamamatsu.

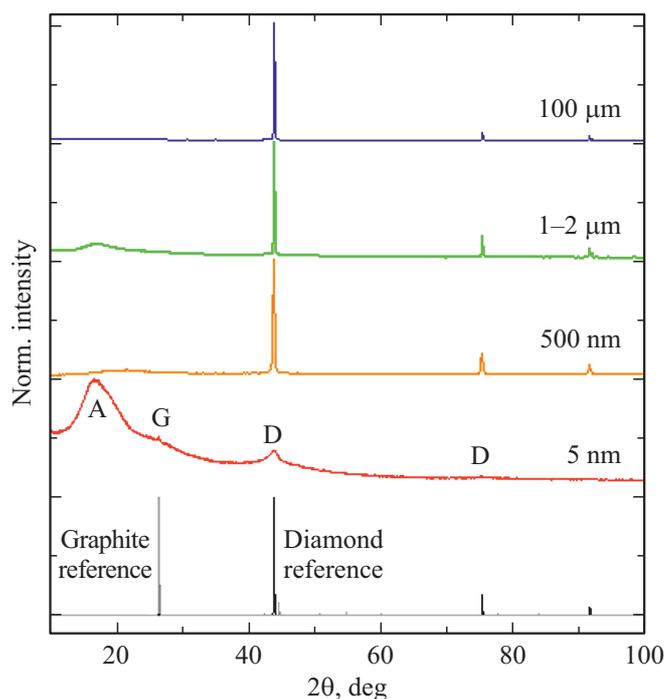


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы для исследованных образцов алмазов различных размеров. Для образца наноалмазов указаны отражения от алмазной (D), графитовой (G) и аморфной (A) фаз.

Результаты и обсуждение

Были исследованы пять образцов алмазов, включая четыре образца порошка со средними размерами зерен $5\ \text{nm}$, $500\ \text{nm}$, $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ и $100\ \mu\text{m}$ и одну квадратную алмазную пластину со стороной $2\ \text{mm}$. Структура порошковых образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции (рис. 1). Образец наноалмазов ($5\ \text{nm}$) демонстрирует широкий пик примерно при 17° , обусловленный фазой аморфного углерода [18], и плечо примерно при 26° , являющееся сигналом от графитовой фазы. Можно видеть, что широкий пик, относящийся к аморфной фазе, примерно в пять раз более интенсивен, чем первое отражение (111) алмаза, что указывает на высокий вклад аморфной углеродной фазы в конечную структуру наноалмаза. Остальные порошковые образцы показывают хорошую кристалличность и отсутствие других фаз. Позже морфология синтетических алмазов была исследована методами электронной микроскопии (рис. 2). Самые крупные микроалмазы ($100\ \mu\text{m}$) характеризуются превосходной кристалличностью отдельных зерен. Можно выделить большое количество зерен симметричной формы: октаэдры, усеченные октаэдры или кубооктаэдры. Однако присутствуют и более искаженные, сдвоенные и дефектные зерна. При уменьшении среднего размера отдельные зерна становятся более неправильными. Лишь небольшое количество отдельных зерен с высокой симметрией присутствует для образ-

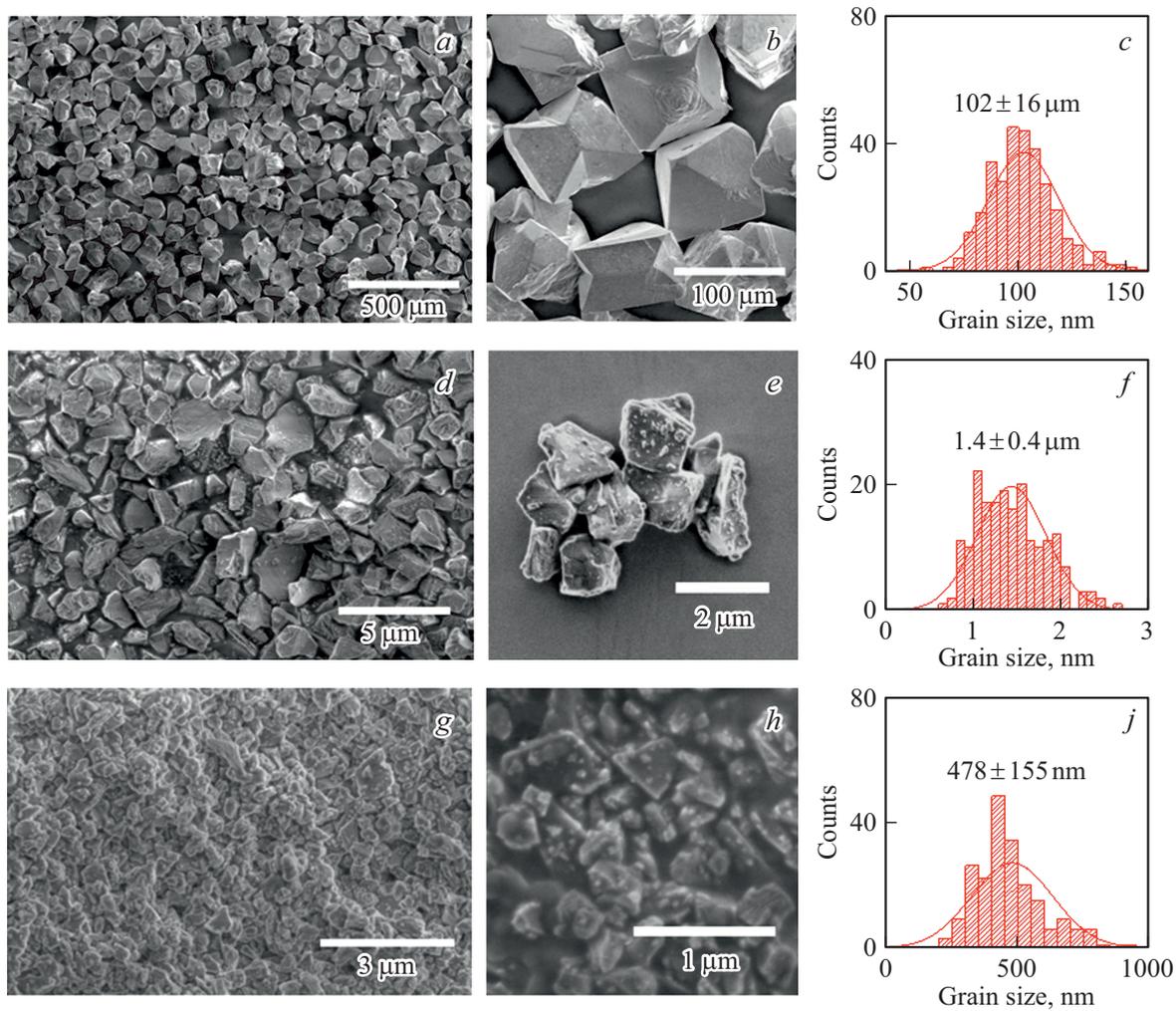


Рис. 2. Репрезентативные изображения SEM (*a, d, g*), крупные планы (*b, e, h*) и гистограммы (*c, f, i*) образцов порошкового алмаза. Микроалмазы размером $100\ \mu\text{m}$ (*a–c*), микроалмазы размером $1–2\ \mu\text{m}$ (*d–f*) и наноалмазы размером $500\ \text{nm}$ (*g–i*).

цов $1–2\ \mu\text{m}$ и $500\ \text{nm}$. Для образца размером $1–2\ \mu\text{m}$ есть зерна с плоской поверхностью, подобные образцу $100\ \mu\text{m}$; однако неровности и поверхностные повреждения играют более важную роль в общей морфологии отдельных зерен. Поскольку размер детонационных наноалмазов был слишком мал для получения изображений с помощью SEM, их морфология была исследована с помощью метода TEM (рис. 3). Зерна имеют сферическую форму с высокой склонностью к агломерации. Более того, с уменьшением среднего размера зерен образцы демонстрируют повышенную склонность к агломерации из-за их увеличившейся поверхностной энергии. Кристалличность образца была дополнительно подтверждена дифракцией электронов (рис. 3, *c*). Первоначальное изображение поверхности алмазной пластины на сканирующем электронном микроскопе показало наличие плотно расположенных дефектов в форме квадрата (рис. 4, *a*). Более точная характеристика поверхности пластины с помощью AFM показала, что квадратные де-

фекты имеют размер около $100\ \text{nm}$ и глубину $20–40\ \text{nm}$ (рис. 4, *b*).

Такие дефекты могут служить активными центрами процесса графитизации при нагреве [19] или интенсивном лазерном возбуждении [20]. Для дальнейшего исследования поверхности образцов была использована спектроскопия комбинационного рассеяния света (рис. 5). Полоса $1332\ \text{cm}^{-1}$, характерная для sp^3 -гибридизированной структуры алмаза [21], наблюдалась для всех исследованных образцов. Отношение интенсивности алмазной полосы к фону увеличивается с увеличением размера зерен образца. Однако в образце детонационного наноалмаза алмазная полоса практически не видна из-за значительного вклада аморфного углерода, окружающего sp^3 -гибридизированные ядра отдельных зерен наноалмазов. Это согласуется с выводами, сделанными на основе порошковой XRD наноалмазов, и с предыдущими литературными сообщениями [18,19]. Алмазная пластина демонстрирует самую высокую кристалличность среди всех образцов. Это единственный

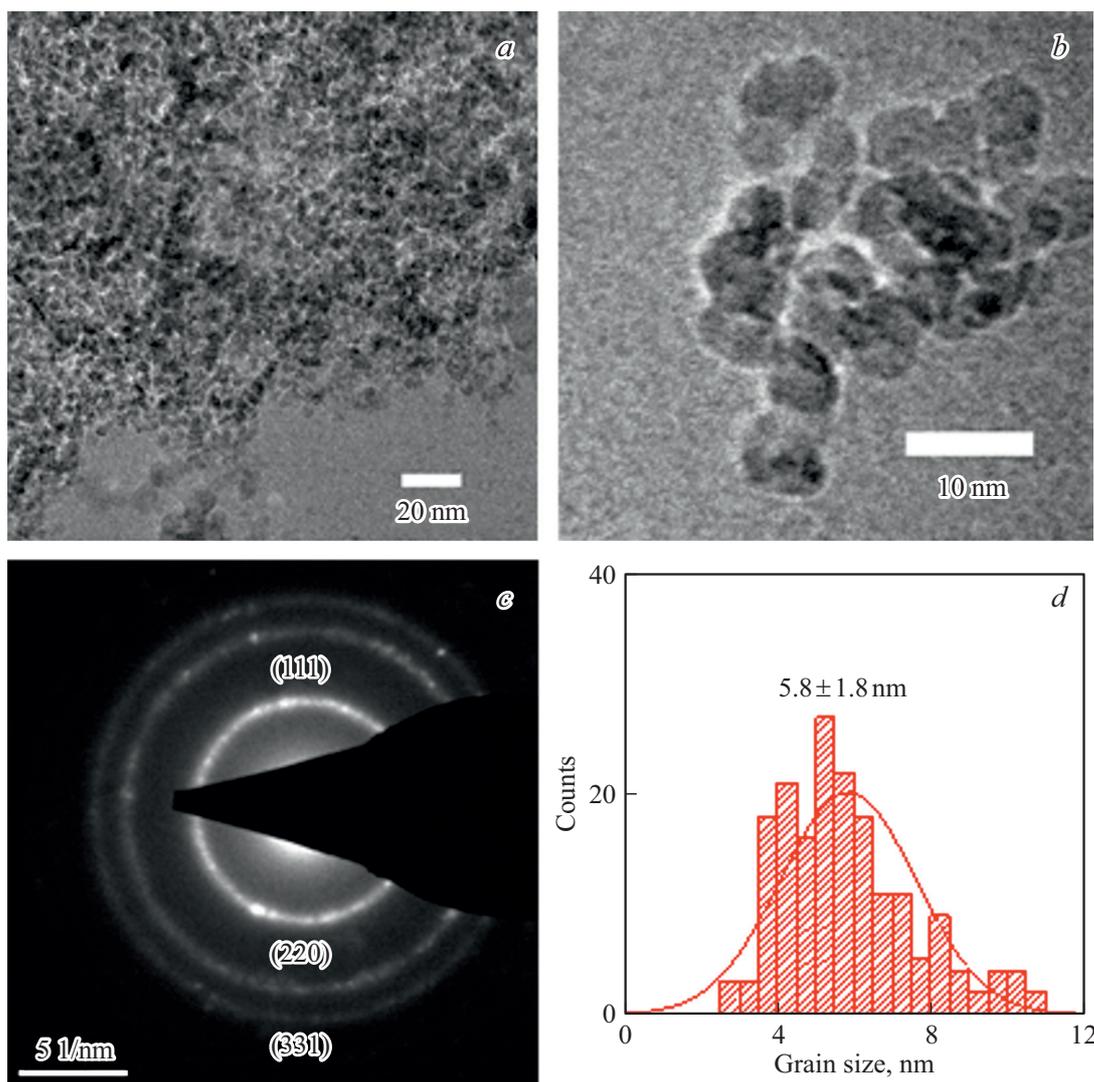


Рис. 3. Типичное изображение ТЕМ (a) и крупный план (b) образца детонационных наноалмазов. Структура алмаза, подтвержденная дифракцией электронов (c). Гистограмма размеров зерен наноалмазов (d).

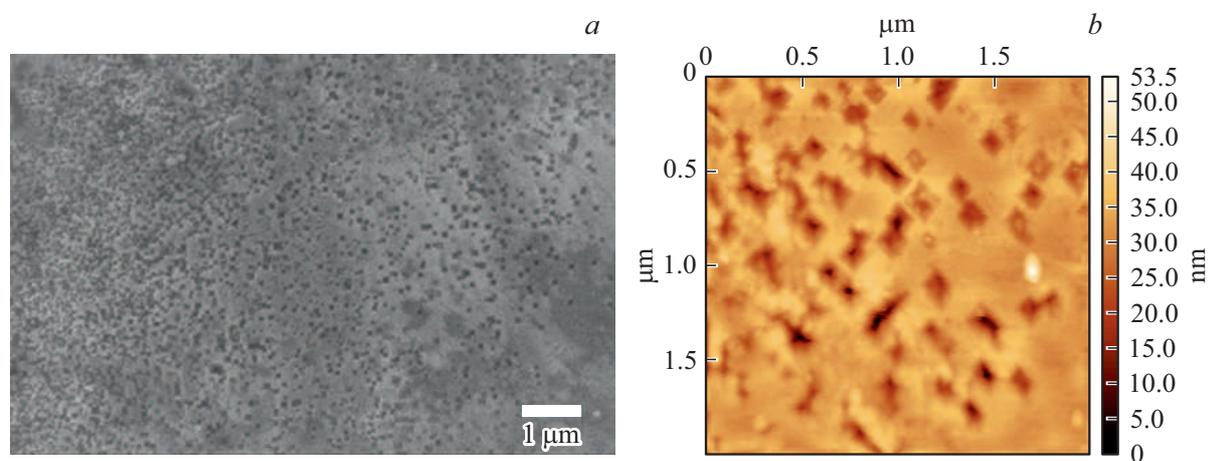


Рис. 4. Типичные изображения алмазной пластины НРПТ с помощью SEM (a) и AFM (b).

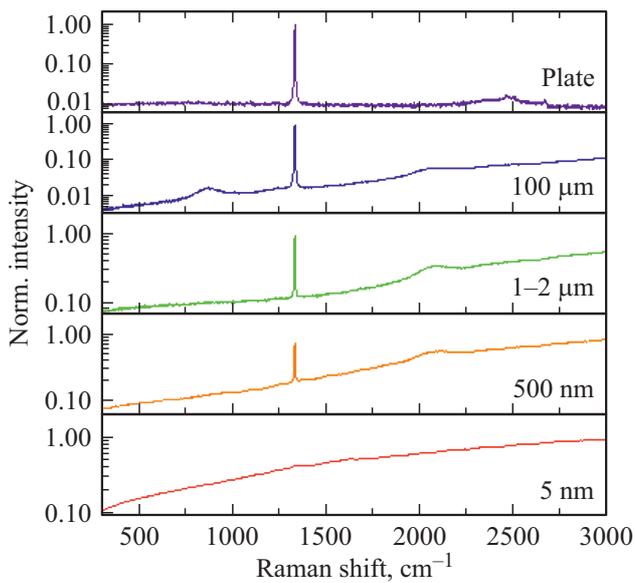


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света исследованных образцов алмазов разных размеров.

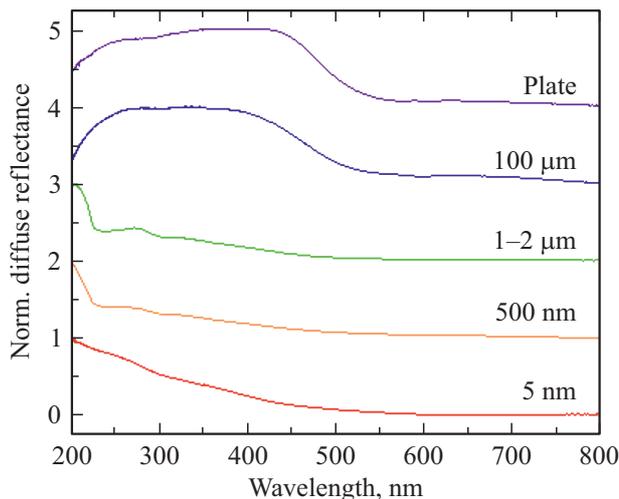


Рис. 6. Спектры диффузного отражения исследованных образцов алмазов в видимом и ближнем УФ диапазоне.

образец, для которого видны полосы комбинационного рассеяния света второго порядка в структуре алмаза (2458 cm^{-1} и 2667 cm^{-1}) [21].

В остальных порошковых образцах видна широкая полоса с центром около 2100 cm^{-1} , которая может быть связана с примесями азота, образующими центры NV^0 [22]. В порошковом образце микроалмазов ($100\text{ }\mu\text{m}$) наблюдается дополнительная полоса около 865 cm^{-1} , возможно, относящаяся к дефектам, связанным с никелем [23,24] из никель-марганцевого катализатора, используемого в процессе синтеза НРНТ. Можно видеть, что никаких полос, характерных для структуры sp^2 -гибридизованного графита [25] (т.е. полосы D при 1350 cm^{-1} , полосы G при 1582 cm^{-1} , полосы G' при

2700 cm^{-1}) не наблюдалось. Хотя дефекты поверхности были четко видны во всех образцах при визуализации SEM/AFM, никакой реконструкции поверхности до структуры графита обнаружено не было. Такой результат может быть связан с тем, что поверхностные sp^2 -гибридизованные атомы не образуют типичного расположения, и их отклик в процессе комбинационного рассеяния света затмевается сильным рамановским откликом sp^3 -гибридизованной матрицы. Было замечено, что цвет исследуемых образцов алмаза зависит от размера зерна и метода синтеза. Цвет меняется с темно-серого для образца 5 nm , через белый для образцов 500 nm и $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ и зеленый для образца $100\text{ }\mu\text{m}$ до желтого для алмазной пластины. Это подтверждается измерением диффузного отражения образцов при комнатной температуре (рис. 6). Серый цвет образца 5 nm возникает из-за смешения кристаллических наноалмазов с аморфным углеродом, который имеет черный цвет. В образцах 500 nm и $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ нет интенсивных полос до края поглощения, что подтверждается их белым цветом. В отличие от образцов меньшего размера, микроалмазы и алмазная пластина демонстрируют широкую полосу, покрывающую УФ и синий диапазон спектра. Это характерно для алмазов Ib-типа [26]. Как сообщалось, центры окраски в алмазах связаны с дефектами их структуры [15,26]. В образцах, синтезированных методом НРНТ, доминирует дефект, связанный с наличием атомов азота [27]. В образцах присутствуют дефекты типов C, A, B и N3, связанные с агрегацией одиночных атомов азота в комплексы разного типа. При возбуждении лазером с длиной волны 266 nm при комнатной температуре образцы, кроме порошка 5 nm , демонстрируют широкополосную люминесценцию в УФ-видимом диапазоне (рис. 7). Отсутствие люминесценции у образца 5 nm , скорее всего, связано с самопоглощением фотонов аморфным углеродом, присутствующим в образце. Было замечено, что полоса излучения для каждого образца состоит из нескольких перекрывающихся полос. Измерения при комнатной температуре не позволяют точно определить положения и интенсивности каждой компоненты. Полоса излучения образца 500 nm центрирована на 450 nm , образцов $1\text{--}2$ и $100\text{ }\mu\text{m}$ — на 531 nm , алмазной пластины — на 498 nm . Как было показано, образование дефектов зависит от температуры отжига в процессе синтеза [28,29]. Время затухания люминесценции представлено на рис. 8. Затухание измерялось при комнатной температуре и регистрировалось в максимуме полосы излучения. Было обнаружено, что люминесценция проявляет неоднозначное экспоненциальное поведение, что связано с излучением дефектов различного типа. Обычно наблюдается тенденция к тому, что время затухания уменьшается с увеличением размера алмаза, но это явление тесно связано с типом дефектов в структуре алмаза.

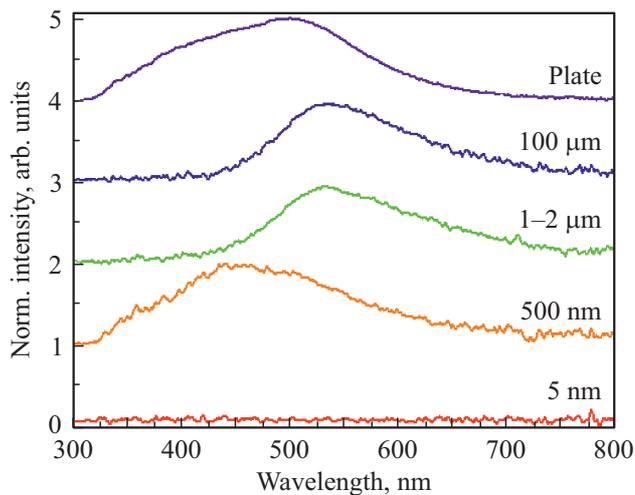


Рис. 7. Спектры люминесценции исследованных образцов при возбуждении диодным лазером с длиной волны 266 нм.

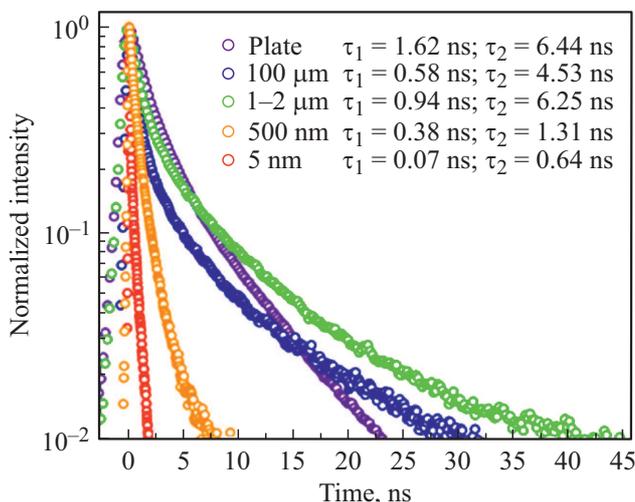


Рис. 8. Кривые затухания люминесценции исследованных образцов алмаза при возбуждении на длине волны 266 нм, зарегистрированные в максимуме полос излучения (для образца 5 нм при 450 нм).

Выводы

Эта работа дает анализ синтетических алмазов, проводя оценку спектров люминесценции на основе различных размеров зерен. Наши результаты подтверждают сильный эффект, связанный с размером микрокристаллитов алмаза. Цвет варьируется в каждом случае от зеленого, который может появиться из остаточного материала после синтеза, через белый, до серого — результат дефектов на поверхности. Кристалличность образцов уменьшается вместе с размером образца. На более мелких алмазах первостепенное значение имеет вклад аморфного и sp^2 -гибридизированного углерода у поверхности. На спектры комбинационного рассеяния света влияет структура и морфология частиц, так что

полосы алмаза едва видны для наноалмазов. Это влияние проявляется также при измерении люминесценции: образец наименьшего размера имеет наименее заметные спектры люминесценции. В целом результаты демонстрируют влияние диаметра зерна и метода синтеза на расположение и свойства поверхностных атомов.

Благодарности

Авторы благодарят Эву Буковску за измерение рентгеновских дифрактограмм (XRD).

Финансирование работы

Работа финансировалась Национальным научным центром Польши в рамках гранта OPUS 15 (2018/29/B/ST5/00819).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.P. Bulanova. *J. Geochemical Explor.*, **53**, 1 (1995).
- [2] F. Nestola, C.A. Goodrich, M. Morana, A. Barbaro, R.S. Jakubek, O. Christ, F.E. Brenker, M.C. Domeneghetti, M.C. Dalconi, M. Alvaro, A.M. Fioretti, K.D. Litasov, M.D. Fries, M. Leoni, N.P.M. Casati, P. Jenniskens, M.H. Shaddad. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **117**, 25310 (2020).
- [3] D.C. Kinsey. *J. Br. Stud.*, **48**, 391 (2009).
- [4] H.T. Hall. *Rev. Sci. Instrum.*, **31**, 125 (1960).
- [5] M. Schwander, K. Partes. *Diam. Relat. Mater.*, **20**, 1287 (2011).
- [6] P.S. Decarli, J.C. Jamieson. *Science*, **133**, 1821 (1961).
- [7] V.Y. Dolmatov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **79**, 1913 (2006).
- [8] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi. *Nat. Nanotechnol.*, **7**, 11 (2011).
- [9] N. Nunn, M. Torelli, G. McGuire, O. Shenderova. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **21**, 1 (2017).
- [10] M.D. Torelli, N.A. Nunn, O.A. Shenderova. *Small*, **15**, 1902151 (2019).
- [11] K.N. Boldyrev, B.N. Mavrin, P.S. Sherin, M.N. Popova. *J. Lumin.*, **193**, 119 (2018).
- [12] B.Z. Malkin, N.M. Abishev, E.I. Baibekov, D.S. Pytalev, K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli. *Phys. Rev. B*, **96**, 1 (2017).
- [13] E.A. Ekimov, S.G. Lyapin, K.N. Boldyrev, M.V. Kondrin, R. Khmelnskiy, V.A. Gavva, T.V. Kotereva, M.N. Popova. *JETP Lett.*, **102**, 701 (2015).
- [14] W. Streck, A. Olejniczak, R. Tomala, B. Cichy, A. Zhaludkevich, A. Konovalova, O. Ignatenko. *Proc. SPIE*, **10683**, 1068307 (2018).
- [15] J. Lindblom, J. Hölsö, H. Papunen, H. Häkkinen. *Am. Mineral.*, **90**, 428 (2005).
- [16] T. Hainschwang. *Gemstone Analysis by Spectroscopy*, 3rd ed. (Elsevier Ltd., 2016).
- [17] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond* (Springer, Berlin, 2001).

- [18] K. Iakoubovskii, M.V. Baidakova, B.H. Wouters, A. Stesmans, G.J. Adriaenssens, A.Y. Vul', P.J. Grobet. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 861 (2000).
- [19] R.A. Khmel'nitsky, A.A. Gippius. *Phase Transitions*, **87**, 175 (2014).
- [20] A. Olejniczak, R. Tomala, B. Cichy, P. Głuchowski, M. Jakimów, A. Zięba, L. Kępiński, O. Ignatenko, W. Strék. *Carbon N. Y.*, **146**, 438 (2019).
- [21] S.A. Solin, A.K. Ramdas. *Phys. Rev. B*, **1**, 1687 (1970).
- [22] G.J. Smith, J. Ellis, R. Moussaoui, C. Pardanaud, C. Martin, J. Achard, R. Issaoui, T. Gans, J.P. Dedrick, G. Cartry. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **53**, (2020).
- [23] A.A. Khomich, R.A. Khmel'nitsky, A.V. Khomich. *Nanomaterials*, **10**, 1 (2020).
- [24] O.N. Poklonskaya, A.A. Khomich. *J. Appl. Spectrosc.*, **80**, 715 (2013).
- [25] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cañado, A. Jorio, R. Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1276 (2007).
- [26] N.M. Kazuchits, M.S. Rusetsky, V.N. Kazuchits, A.M. Zaitsev. *Diam. Relat. Mater.*, **64**, 202 (2016).
- [27] N. Chen, H. Ma, B. Yan, L. Chen, L. Chen, L. Guo, X. Miao, C. Fang, X. Jia. *Cryst. Growth Des.*, **18**, 3870 (2018).
- [28] I.N. Kupriyanov, Y.N. Palyanov, A.A. Kalinin, V.S. Shatsky. *Crystals*, **10**, 1 (2020).
- [29] A.M. Wassell, C.D. Mc Guinness, C. Hodges, P.M.P. Lanigan, D. Fisher, P.M. Martineau, M.E. Newton, S.A. Lynch. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, **215**, 1 (2018).

*Перевод с английского
К.Н. Болдырев*