

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS



ВИТТ-2017

Материалы
12-й Международной
конференции
Минск, Беларусь
19—22 сентября 2017 г.

IRS-2017

Proceedings
of the 12th International
Conference
Minsk, Belarus
September 19—22, 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
БЕЛОРУССКИЙ РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Материалы 12-й Международной конференции
Минск, Беларусь, 19—22 сентября 2017 г.

INTERACTION OF RADIATION WITH SOLIDS

Proceedings of the 12th International Conference
Minsk, Belarus, September 19—22, 2017

Минск
Издательский центр БГУ
2017

УДК 538.97- 405(06)
ББК 22.37я431
В40

Редакционная коллегия:
профессор доктор физико-математических наук
В. В. Углов (ответственный редактор);
кандидат физико-математических наук *Л. В. Баран*;
кандидат физико-математических наук *И. И. Азарко*

Взаимодействие излучений с твердым телом = Interaction of Radiation with Solids : материалы 12-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 19—22 сент. 2017 г. / редкол. : В. В. Углов (отв. ред.) [и др.]. — Минск : Изд. центр БГУ, 2017. — 483 с.
ISBN 978-985-553-446-5.

В сборнике приведены доклады, представленные на 12-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (19—22 сентября 2017 г., Минск) и охватывающие следующие тематики: процессы взаимодействия излучений с твердым телом, радиационные эффекты в твердом теле, пучковые методы формирования наноматериалов и наноструктур, модификация свойств материалов, влияние излучений на структуру и свойства покрытий, современное оборудование для радиационных технологий.

Адресуется научным сотрудникам и студентам естественнонаучных факультетов вузов.

УДК 538.97- 405(06)
ББК 22.37я431

ISBN 978-985-553-446-5

© БГУ, 2017
© Оформление. РУП «Издательский центр БГУ», 2017

О ПРИРОДЕ ПОЛОСЫ «1630 см^{-1} » В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ 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 отжиге 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 sp^3 -углерода, для которого максимальная возможная частота колебаний составляет около 1400 см^{-1} [2]. Часть исследователей связывает эту полосу с наличием sp^2 -гибридизованного углерода в том или ином виде [3-4], локализованными междоузельными парами C=C, расщепленным [100] междоузельем, дефектом из двух вакансий, разделенных атомами углерода с sp^2 -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 (CH_4/H_2), и природный алмаз, облученные быстрыми нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ и $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ соответственно; (2) природные алмазы, имплантированные ионами никеля (энергия 335 МэВ, флюенс $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и ксенона (энергия 130 МэВ, флюенс $6.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$); (3) УДА со средним размером кристаллов 6 нм, полученный детонационным методом из смеси тринитротолуол/гексоген и подвергнутый глубокой химической очистке от неупорядоченной углеродной sp^2 -фазы.

Спектры КР регистрировались при комнатной температуре на спектрометрах LABRAM HR (длина волны лазера $\lambda = 488 \text{ нм}$) и Nanofinder HE ($\lambda = 532 \text{ нм}$).

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 ($\approx 1332 \text{ см}^{-1}$) или отсутствует, или ослаблен. В области выше 1400 см^{-1} присутствует широкая ассиметричная полоса с максимумом вблизи 1630 см^{-1} .

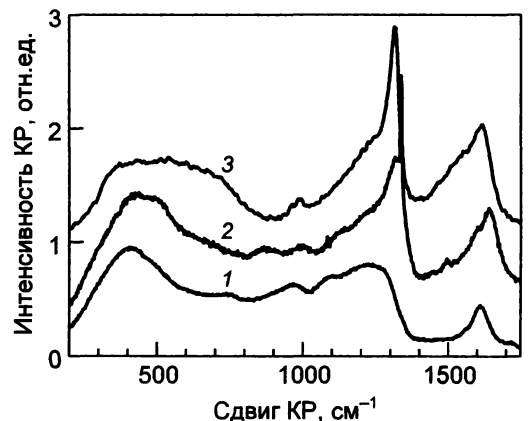


Рис. 1. Спектры КР: 1 – CVD-алмаза облученного нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, 2 – природного алмаза, имплантированного ионами Хе с энергией 130 МэВ (расчетная концентрация вакансий $1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$), и 3 – УДА со средним размером кристаллитов 6 нм (Спектры КР записаны при комнатной температуре при возбуждении алмаза излучением лазера на длине волны $\lambda = 488 \text{ нм}$)

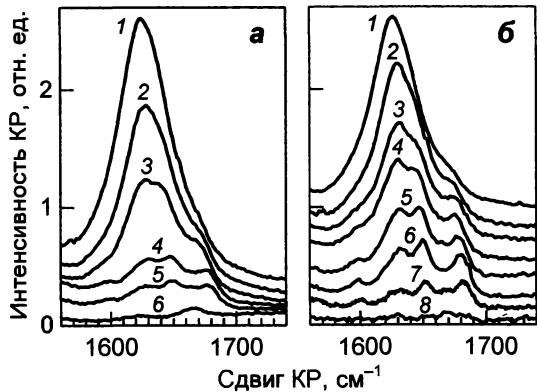


Рис. 2. Влияние вакуумного отжига на спектры КР алмазов, облученных быстрыми нейтронами: (а) с флюенсом $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, после отжига при температурах, °С (CVD-алмазы): 625 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4), 940 (5), 1005 (6); (б) природного алмаза с флюенсом $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, 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 полуширин полос 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 C=C 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

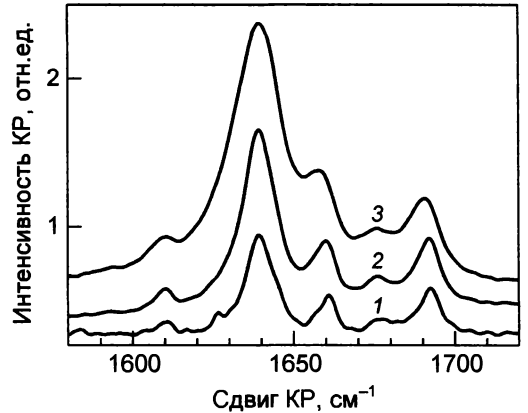


Рис. 3. Спектры КР природного алмаза, имплантированного ионами никеля с энергией 335 МэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Спектр 1 соответствует расчетной концентрации вакансий $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, 2 – $3.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и 3 – $6.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (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.

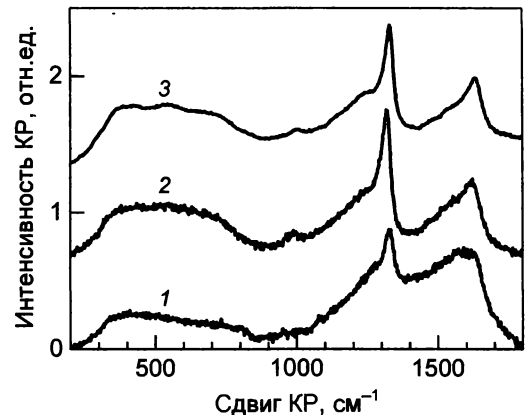


Рис. 4. Спектры КР порошка УДА: 1 – исходный, записан при комнатной температуре, 2 – записан при температуре 400 °C на воздухе, 3 – записан при комнатной температуре после отжига при 450 °C на воздухе в течение 0.5 часа. Длина волны возбуждения $\lambda = 488 \text{ нм}$

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-

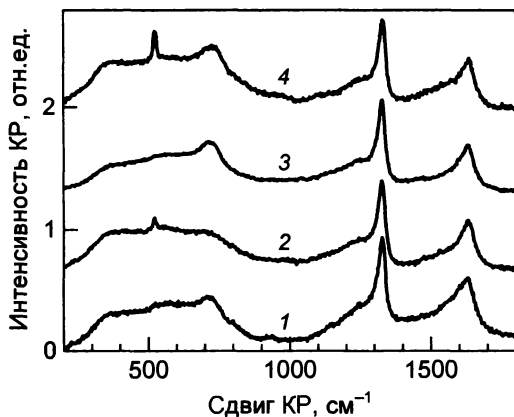


Рис. 5. Спектры КР порошка УДА, отожженного в вакууме при 900 °С (1), 1000 °С (2), 1100 °С (3) и 1200 °С (4) с последующим отжигом на воздухе при 450 °С. (Спектры записаны на воздухе при комнатной температуре с возбуждением на $\lambda = 488$ нм)

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 отжига, например, от окисления на воздухе либо фторирования [11–12]. Судя по полученным данным, эта полоса обусловлена термостабильными дефектами в объеме УДА.

Заключение

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. Hounsom 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⁾, O.A. Shenderova³⁾, O.N. Poklonskaya⁴⁾, A.N. Dzeraviah⁴⁾, A.A. Averin⁵⁾, A.F. Popovich^{1, 2)}, R.A. Khmel'nitsky^{1, 6)}, S.A. Vyrko⁴⁾, A.V. 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.