

02

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

© A. Olejniczak<sup>1</sup>, R. Tomala<sup>1,\*</sup>, P. Žemojtel<sup>1</sup>, A.F. de Araujo Maia<sup>1,2</sup>, O. Bezkravnyi<sup>1</sup>, B. Macalik<sup>1</sup>, O. Игнатенко<sup>3</sup>, D. Beben<sup>1,2</sup>, W. Stręk<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Nanores Sp. Z o. o. Sp. K., 51-317 Wrocław, Poland

<sup>3</sup> 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

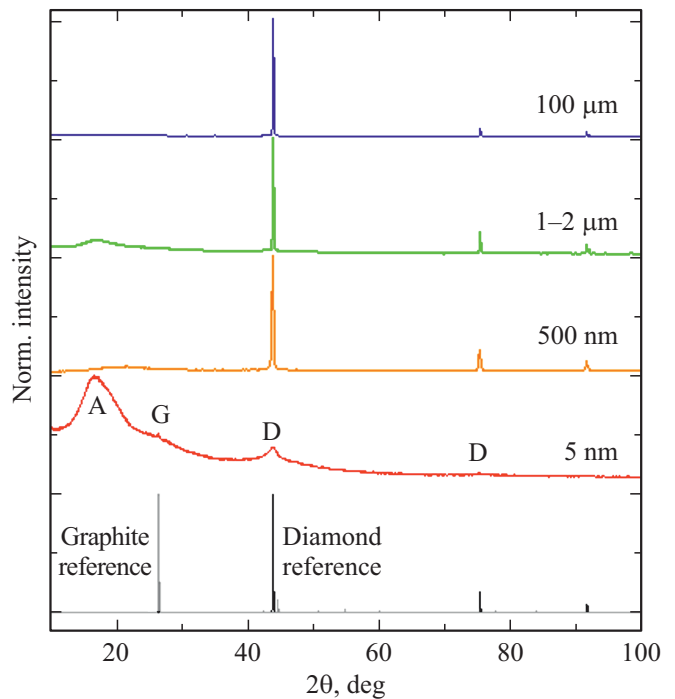
### Введение

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

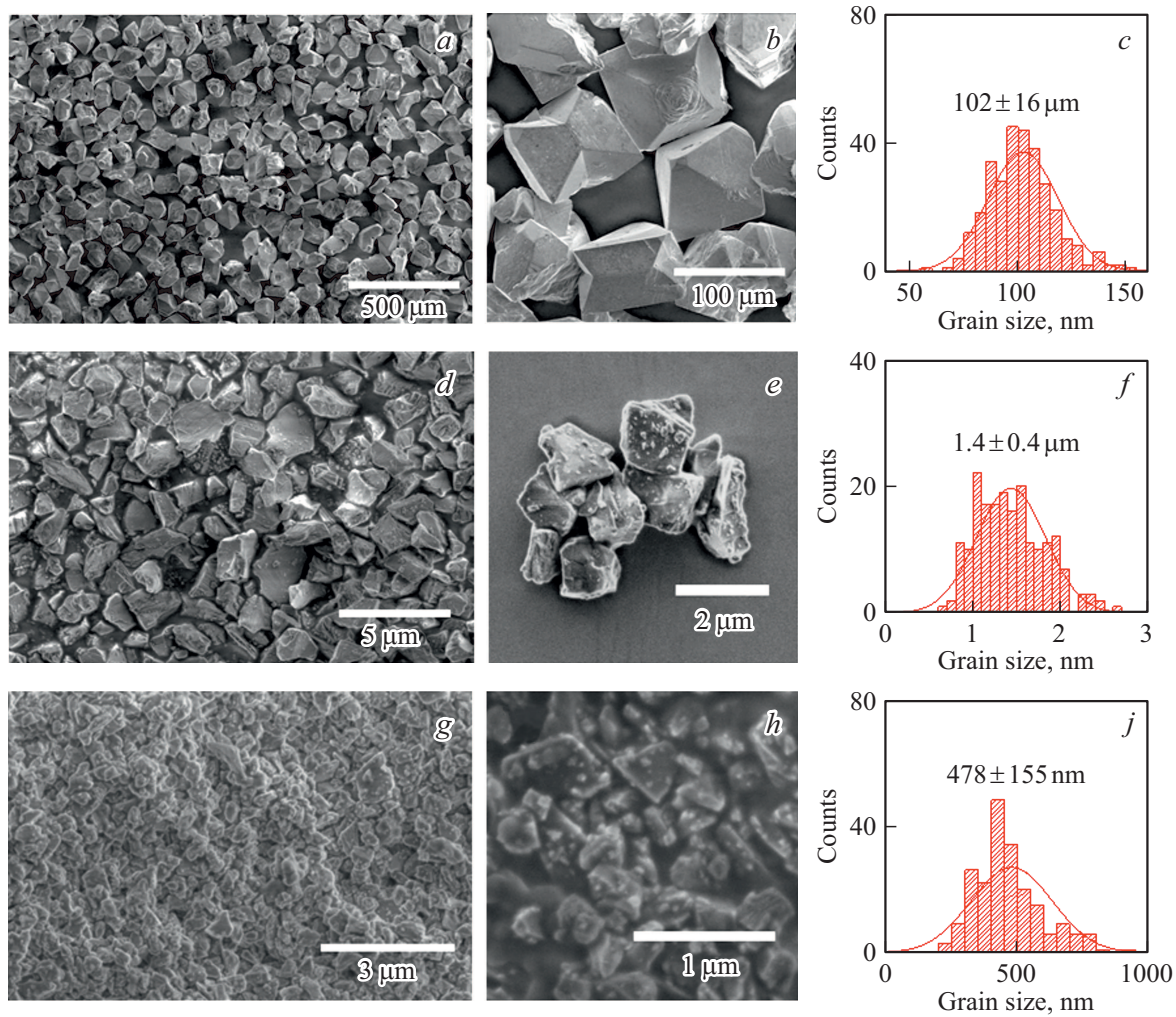
Методом НРНТ спекания были синтезированы микрорекристаллический алмазный порошок ( $100\ \mu\text{m}$ ) и алмазная пластина ( $2\ \text{mm}$ ). В качестве катализатора использовался сплав никеля и марганца. Графитовый порошок вместе с катализатором перемешивали в течение 20 часов. Затем реакционную смесь 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $17^\circ$ , обусловленный фазой аморфного углерода [18], и плечо примерно при  $26^\circ$ , 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-

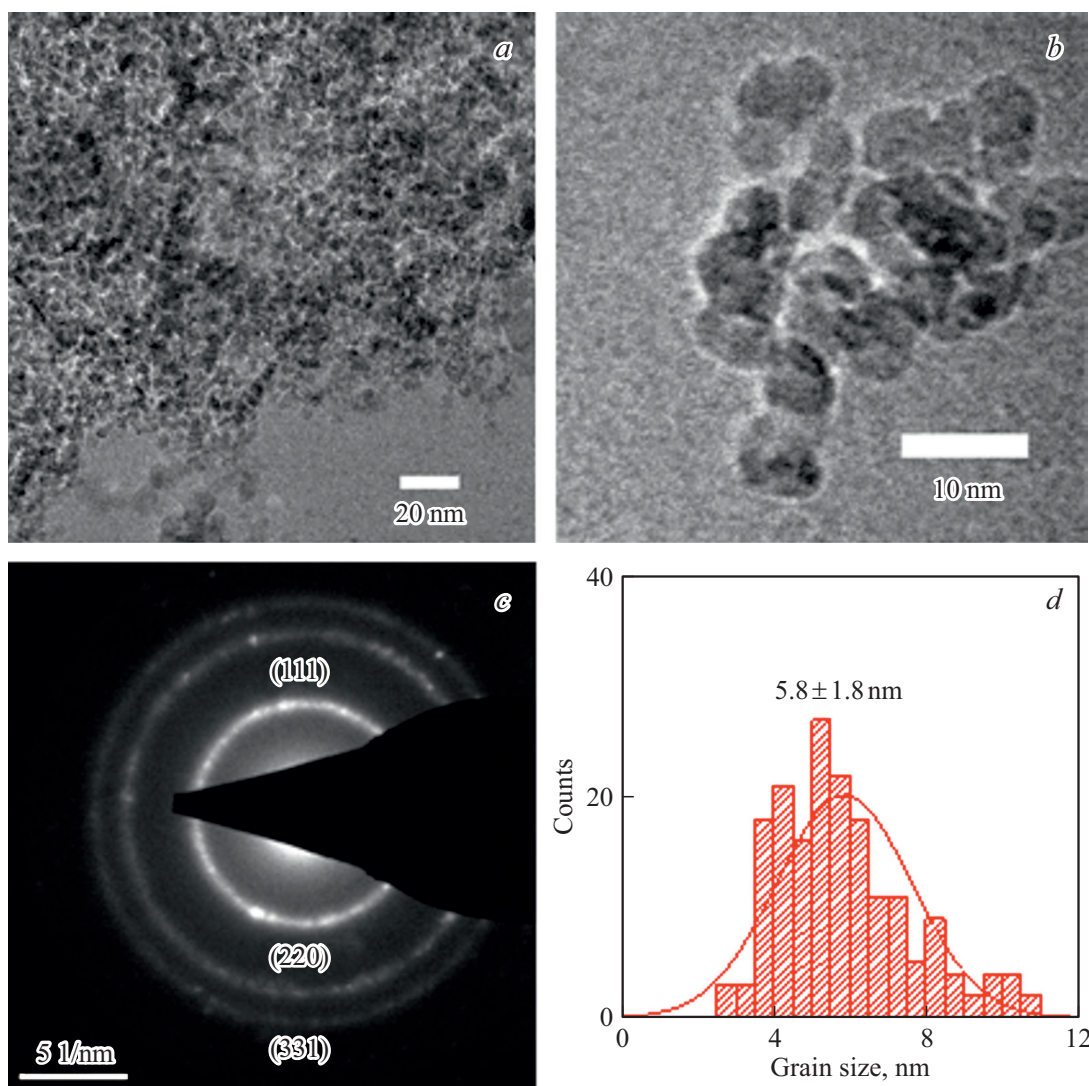


**Рис. 2.** Репрезентативные изображения SEM (*a, d, g*), крупные планы (*b, e, h*) и гистограммы (*c, f, i*) образцов порошкового алмаза. Микроалмазы размером  $100\ \mu\text{m}$  (*a–c*), микроалмазы размером  $1–2\ \mu\text{m}$  (*d–f*) и наноалмазы размером  $500\ \text{nm}$  (*g–i*).

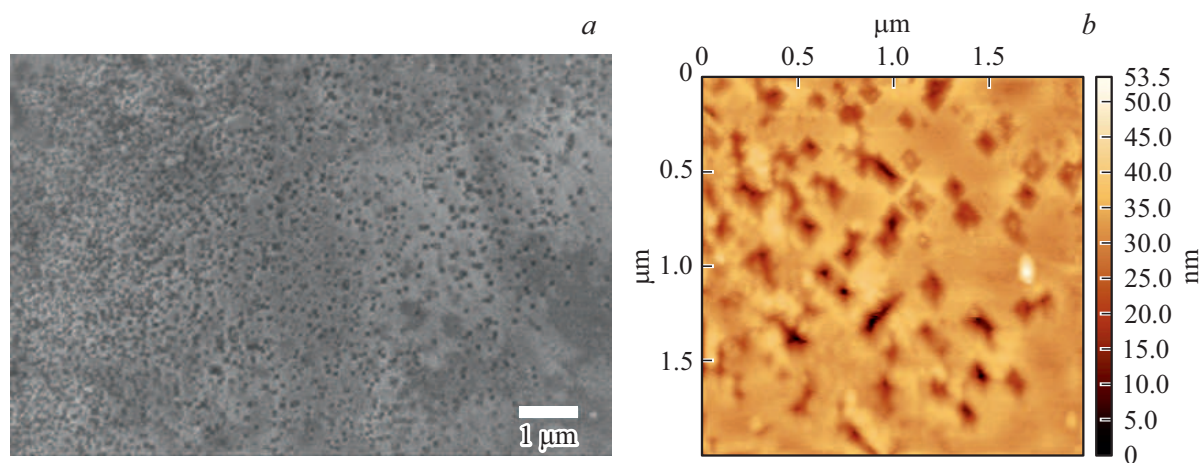
цов  $1–2\ \mu\text{m}$  и  $500\ \text{nm}$ . Для образца размером  $1–2\ \mu\text{m}$  есть зерна с плоской поверхностью, подобные образцу  $100\ \mu\text{m}$ ; однако неровности и поверхностные повреждения играют более важную роль в общей морфологии отдельных зерен. Поскольку размер детонационных 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 НРНТ с помощью SEM (a) и AFM (b).

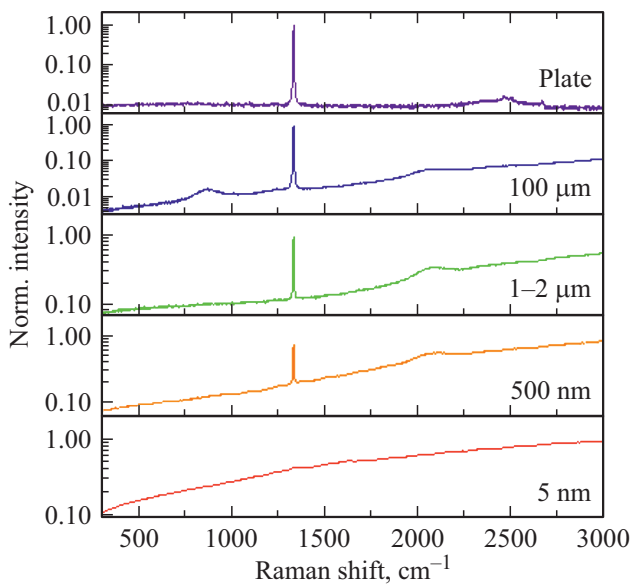


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света исследованных образцов алмазов разных размеров.

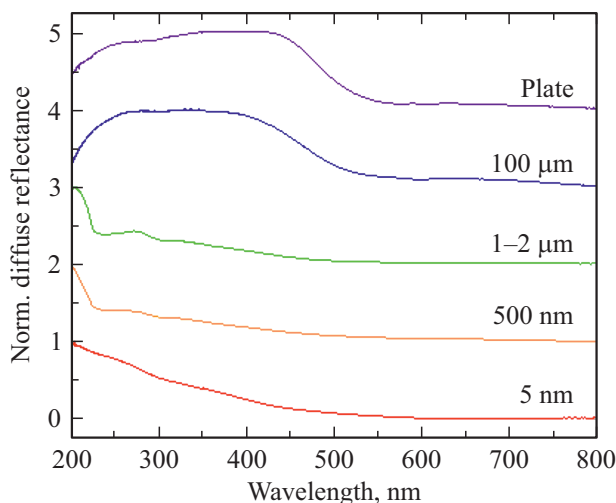


Рис. 6. Спектры диффузного отражения исследованных образцов алмазов в видимом и ближнем УФ диапазоне.

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

В остальных порошковых образцах видна широкая полоса с центром около  $2100\text{ cm}^{-1}$ , которая может быть связана с примесями азота, образующими центры  $\text{NV}^0$  [22]. В порошковом образце микроалмазов ( $100\text{ }\mu\text{m}$ ) наблюдается дополнительная полоса около  $865\text{ cm}^{-1}$ , 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  $sp^2$ -гибридизированного графита [25] (т.е. полосы D при  $1350\text{ cm}^{-1}$ , полосы G при  $1582\text{ cm}^{-1}$ , полосы G' при

$2700\text{ cm}^{-1}$ ) 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  $sp^2$ -гибридизированные атомы не образуют типичного расположения, и их отклик в процессе комбинационного рассеяния света затмевается сильным рамановским откликом  $sp^3$ -гибридизированной матрицы. Было замечено, что цвет исследуемых образцов алмаза зависит от размера зерна и метода синтеза. Цвет меняется с темно-серого для образца  $5\text{ nm}$ , через белый для образцов  $500\text{ nm}$  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  $5\text{ nm}$  возникает из-за смешения кристаллических наноалмазов с аморфным углеродом, который имеет черный цвет. В образцах  $500\text{ nm}$  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  $266\text{ nm}$  при комнатной температуре образцы, кроме порошка  $5\text{ nm}$ , демонстрируют широкополосную люминесценцию в УФ-видимом диапазоне (рис. 7). Отсутствие люминесценции у образца  $5\text{ nm}$ , 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  $500\text{ nm}$  центрирована на  $450\text{ nm}$ , образцов  $1\text{--}2$  и  $100\text{ }\mu\text{m}$  — на  $531\text{ nm}$ , алмазной пластины — на  $498\text{ nm}$ . 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.

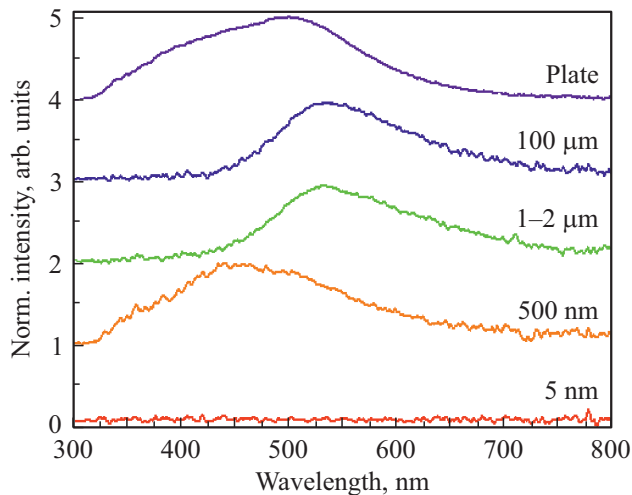


Рис. 7. Спектры люминесценции исследованных образцов при возбуждении диодным лазером с длиной волны 266 нм.

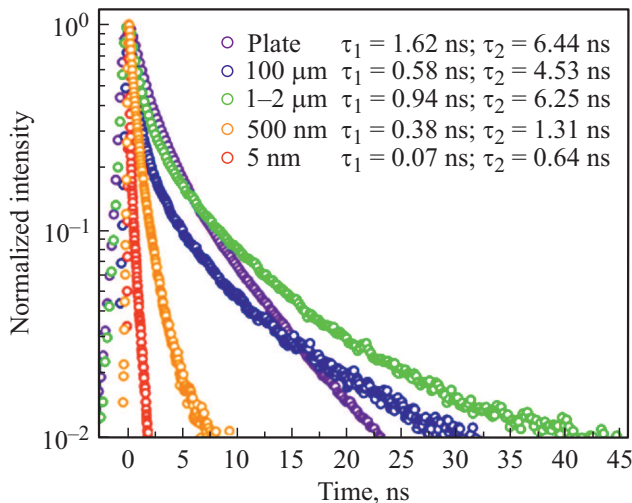


Рис. 8. Кривые затухания люминесценции исследованных образцов алмаза при возбуждении на длине волны 266 нм, зарегистрированные в максимуме полос излучения (для образца 5 нм при 450 нм).

## 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*