

Получение, структура, свойства

УДК 666.233

**В. Ю. Долматов^{1,*}, Н. М. Лапчук², Т. М. Лапчук²,
В. Т. Т. Nguyen², V. Myllymäki³, A. Vehanen³,
Яковлев Р. Ю.⁴**

¹ФГУП «СКТБ Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

²Белорусский государственный университет, г. Минск,
Республика Беларусь

³Carbodeon Ltd Oy, Vantaa, Finland

⁴Рязанский государственный медицинский университет
им. академика И. П. Павлова, г. Рязань, Россия

*diamondcentre@mail.ru

Исследование дефектов и примесей в допированных детонационных наноалмазах методами ЭПР, РД и КРС

Исследованы спектроскопическими методами (электронным парамагнитным резонансом, рентгеновской дифракцией и комбинационным рассеянием света) образцы детонационных наноалмазов, модифицированных в момент синтеза введением допирующих элементов различными способами. Впервые косвенно показано присутствие центров P1 в кристаллах детонационных наноалмазов. Рассмотрены природа и распределение спинов, наблюдаемых методом электронного парамагнитного резонанса, состав фаз и размер области когерентного рассеяния, рентгеновская плотность исследуемых образцов детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, рентгеновская дифракция, комбинационное рассеяние света, детонационный наноалмаз, допирование, элементы Периодической системы.

ВВЕДЕНИЕ

С момента начала исследования детонационных наноалмазов (ДНА) интерес к этому объекту постоянно увеличивается [1–3]. Это связано с особенностями в его структуре и, следовательно, свойствах. Наночастицы ДНА обладают не только характерными для массивного алмаза свойствами, но и своими особенностями, обусловленными их малым размером (4–6 нм). ДНА используют в качестве композиционного материала в покрытиях, поли-

мерных пленках и мембранах; в резинах; как антифрикционные противоизносные присадки к смазкам разнообразного назначения; в финишных и суперфинишных полировальных композициях; в шлифовальных материалах; для изготовления магнитотвердых и магнитомягких носителей информации, антифрикционных триботехнических алмазосодержащих материалов, абразивостойких конструкционных материалов [3]. В настоящее время проводятся работы, связанные с применением ДНА в биологии, медицине [4–6]. Характерной особенностью ДНА как наноразмерных объектов является существенное влияние поверхности на их структурные и электронные свойства, поскольку число поверхностных атомов становится сравнимым с общим количеством атомов, что позволяет разными методами модификации поверхности регулировать желательные свойства [4, 7–9].

Целью работы было выявление особенностей спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгеновской дифракции (РД) и комбинационного рассеяния света (КРС) ДНА, модифицированных в момент синтеза введением допирующих элементов в водную оболочку заряда взрывчатых веществ (ВВ) или непосредственно в состав заряда ВВ. Допированием ДНА, т. е. заменой части атомов углерода на гетероатомы, авторы предполагали изменить электрофизические свойства наноалмазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовали образцы ДНА, синтез которых осуществляли двумя способами:

- подрывом заряда ВВ в водном растворе соединений фосфора или бора, предполагая что возможна поверхностная модификация образующихся ДНА в процессе их контакта с растворенными в воде соединениями бора или фосфора;

- подрывом заряда ВВ с введенными в его состав при прессовании химическими элементами (бор, кремний, сера) или соединениями бора, фосфора, германия с целью возможного введения нужного химического элемента в зону их реакций (за фронтом детонационной волны) при активации элементов или распаде соединений, содержащих эти элементы, при температуре 3000–4000 К и включении данных элементов в кристаллическую решетку алмаза.

Получено 10 образцов ДНА, характеристики которых представлены в табл. 1. В большинстве экспериментов (образцы 1–6, 8) в качестве среды подрыва использовали водную оболочку заряда, содержащую универсальный комплексон трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), с целью перевода металлосодержащих примесей (например, продуктов коррозии стенок взрывной камеры) в комплексные соединения, легко растворимые в кислотах, применяемых при химической очистке ДНА. Кроме того, в качестве оболочек зарядов были использованы водный раствор монозамещенной аммониевой соли ортофосфорной кислоты или борной кислоты.

Заряды ВВ массой 0,5 кг (смесь тротила (Т) и гексогена (Г) заводского производства в массовой пропорции 50/50) готовили прессованием. Перед прессованием в них вводили вышеперечисленные химические элементы или соединения для возможного придания ДНА полупроводниковых свойств. В ряде экспериментов использовали чистые заряды ТГ.

Подрыв зарядов ВВ осуществляли в водной оболочке (бронировке) или в водном растворе соединений во взрывной камере Альфа-2м емкостью 2,14 м³ в газовой атмосфере продуктов предыдущих подрывов.

Таблица 1. Условия синтеза и характеристика полученных ДНА

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Состав заряда ВВ, % (по массе)	T/G/соединения Ge = 47/47/6	T/G/Si = 48/48/4	T/G/S = 47/47/6	T/G/соединения P = 45/45/10	T/G/соединения P = 7/47/6	T/G/соединения B = 7/47/6	T/G = T/G/B = 50/50	49/49/2	T/G = 50/50	
Условия подрыва заряда	I	I	I	I	I	I	II	I	III	IV
Выход АШ, % (по массе)	6,0	8,2	8,2	10,3	9,7	9,4	8,4	7,6	8,8	9,7
Выход ДНА, % (по массе)	3,1	3,4	3,4	4,7	3,85	3,4	2,5	3,7	4,0	3,85
Содержание ДНА в АШ, % (по массе)	51,3	41,6	41,6	45,5	39,5	36,0	29,5	35,1	45,9	39,5
Количество несгораемых примесей в ДНА, % (по массе)	0,37	1,24	1,24	0,18	0,63	0,43	1,1	1,76	0,77	0,63
Элементный состав примесей в ДНА, % (по массе) (> 0,01 %):										
Na	0,034	0,143	0,043				0,112		0,020	0,013
Mg			0,010				0,015		0,019	
Al	0,050	0,048	0,044		0,015		0,034	0,033	0,019	0,010
Si	0,028	0,100	0,151		0,020		0,079	0,152	0,087	0,045
P				0,010	0,027		0,026			
K			0,026							
Ca			0,025		0,010		0,031		0,030	0,045
Ti	0,043	0,251	0,123	0,050	0,102	0,156	0,120	0,351	0,120	0,052
Fe	0,021	0,039	0,035	0,032	0,177	0,058	0,154	0,021	0,124	0,079
Cu			0,010							
Zn										
W	0,015	0,017	0,054			0,034	0,084	0,363	0,027	0,078
Ge	0,010									

Примечание. Т – тротил, Г – гексоген; условия подрыва: I – водный раствор трилона Б, II – водный раствор соединения фосфора, III – водная оболочка, IV – водный раствор соединения бора.

Практически все образцы алмазосодержащей шихты (АШ), получающейся сразу после взрыва ВВ, очищали следующим образом: кипячение в азотной кислоте при нормальных условиях с последующей отмывкой от кислоты, затем кипячение в концентрированном водном растворе щелочи с последующей отмывкой от щелочи, кипячение в водном растворе комплексона трилона Б с последующей отмывкой от следов трилона Б. В большинстве случаев АШ после вышеописанной очистки еще 2–3 раза обрабатывали водными растворами специфических комплексонов в зависимости от вида элементов или соединений, вводимых в заряд или бронировку. Конечной операцией была

обработка уже достаточно чистой АШ азотной кислотой при высокой температуре и давлении по методу, описанному в [3, 4]. Элементы, находящиеся в несгораемых примесях, определяли на аналитическом комплексе Zeiss SUPRA 55VP WDS с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy фирмы "Oxford Instruments" (Великобритания).

Регистрацию спектров ЭПР осуществляли на модифицированном спектрометре RadioPAN SE/X-2543 в X-диапазоне при включенной автоподстройке частоты клистрона по частоте СВЧ-резонатора с типом колебаний H_{102} . Поляризирующее магнитное поле модулировалось с частотой 100 кГц; чувствительность спектрометра была $\sim 3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Для контроля добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовали сигнал ЭПР рубина, закрепленного на стенке резонатора.

Структуру и фазовый состав образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (0,15406 нм) в режиме параллельного пучка с использованием высокоскоростного детектора (D/tex детектор).

Спектры КРС сняты с помощью Nanofinder High End (LOTIS ТИ) – микро-рамановского спектрометра, совмещенного с 3D-сканирующим конфокальным микроскопом. Регистрацию спектров осуществляли по схеме обратного рассеяния, разрешение спектрометра составляло $0,3 \text{ см}^{-1}$. Использовали возбуждение излучением твердотельного лазера с длиной волны 473 нм. Лазерный пучок фокусировали на поверхность образца в пятно диаметром $\sim 1 \text{ мкм}$ и площадью $S = 0,8 \text{ мкм}^2$. Мощность лазерного возбуждения не превышала 2 мВт, условия регистрации спектров поддерживали постоянными.

Исследование морфологии порошков ДНА проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа во вторичных электронах на микроскопе LEO 1420 и на микроскопе LEO 1455 VP ("Carl Zeiss", Германия) во вторичных и отраженных электронах, имеющего систему энергодисперсного микроанализа, в состав которой входят Si(Li) детектор со сверхультратонким окном, охлаждаемый жидким азотом, компьютер и пакет программного обеспечения Genesis SEM Quant ZAF software, использующий матрицу ZAF-коррекции при осуществлении качественного и количественного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 1 указаны составы зарядов ВВ, условия подрыва, выход АШ и ДНА, содержание и состав несгораемых примесей в ДНА. Из приведенных данных следует, что условия синтеза сильно влияют на выход АШ и ДНА. Подрыв заряда ВВ (образец 9) в воде или в водных растворах различных соединений (не восстановителей) (образцы 7 и 10) дает примерно одинаковый выход АШ – $\sim 8\text{--}9,5 \%$ (по массе).

Введение в состав заряда ВВ ряда элементов и их соединений, особенно кислородосодержащих (кроме соединений фосфора), прогнозируемо увеличивает кислородный баланс ВВ и уменьшает выход ДНА (образцы 4 и 5).

Из данных табл. 1 также следует, что количество примесей и их элементный состав в очищенных ДНА зависит от количества стадий очистки и применяемых реактивов, а не от условий синтеза. Применение водного раствора трилона Б для уменьшения несгораемых примесей в АШ себя не оправдало. В условиях подрыва, несмотря на высокую температуру, трилон Б практически не образует комплексонов с металлами и их оксидами, и полученная АШ содержит, как правило, до 50 % (по массе) несгораемых примесей (за счет

введения в заряд ВВ или водный раствор большого количества элементов или их соединений).

Анализ элементного состава примесей показывает, что для синтезированных ДНА наиболее характерна примесь кремния в виде оксида. Этот элемент присутствует в воде, применяемой при очистке, в самом тротиле, в азотной кислоте, а концентрирование его в очищенном ДНА происходит благодаря высоким адсорбционным свойствам АШ и ДНА. Также к характерным примесям можно отнести титан (который поступает из титановой аппаратуры), железо (из стенок взрывной камеры) и вольфрам (из нержавеющей стали оборудования). Фосфор попадает на поверхность, а также внутрь кристаллитов при легировании зарядов ВВ фосфорсодержащими соединениями.

Электронный парамагнитный резонанс

В исследованных образцах ДНА наблюдали симметричный сигнал ЭПР, ширина линии которого для различных образцов меняется в пределах 6,8–9,4 Гс, величина g -фактора изменяется от $2,0027 \pm 0,00005$ до $2,0042 \pm 0,00005$, в зависимости от вводимой при синтезе наноалмазов примеси. По данным [10, 11] природа парамагнетизма центров с $g = 2,0027$ обусловлена дефектами структуры непримесного характера, возникающими при пластической деформации, а также оборванными С–С-связями на поверхности и в объеме кристаллов алмаза при облучении нейтронами или ионами. Парамагнитные центры, связанные с присутствием примесного азота в С-форме (парамагнитный центр Р1 – атом азота замещает в узле кристаллической решетки алмаза атом углерода), в спектрах ЭПР образцов ДНА не обнаружены.

При изучении отличительных особенностей в спектрах ЭПР образцов 1–10 ДНА было обнаружено, что при понижении числа разорванных С–С-связей в наноалмазах уменьшается ширина линии ЭПР и величина фактора спектроскопического расщепления приближается к 2,0027, что может свидетельствовать об улучшении качества кристаллов ДНА.

Наблюдаемая при этом корреляция между концентрацией парамагнитных центров и фактором спектроскопического расщепления приведена на рис. 1, кривая I. Такая зависимость характерна только для кристаллических систем.

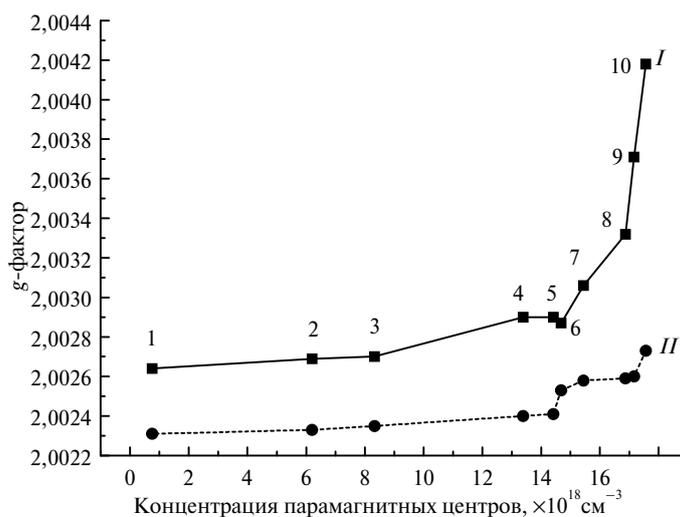


Рис. 1. Зависимость фактора спектроскопического расщепления от концентрации парамагнитных центров в исследуемых образцах ДНА: образцы исходные (I) и после одного года хранения в лабораторных условиях (II).

За время хранения образцов ДНА (1 год) g -фактор уменьшился для всех образцов с $(2,0027-2,0043)\pm 0,00005$ до $(2,00235-2,00271)\pm 0,00005$ (см. рис. 1, кривая II). Такое значение g -фактора характерно для парамагнитного атома азота в идеальном кристаллическом окружении [12]. За время хранения в лабораторных условиях значение g -фактора в исследуемых образцах ДНА уменьшилось в среднем на $0,00034\pm 0,00005$. При значениях концентрации парамагнитных центров более чем $1,6\cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ отличие в значениях g -факторов становится существенным и составляет $\sim 0,0015$. Этот факт может свидетельствовать о снятии напряжений, обусловленных синтезом нанокристаллов и самоорганизации в процессе длительного хранения в обычных лабораторных условиях. Авторы считают, что и сама “луковичная” оболочка наноалмаза модифицировалась за время хранения образцов, это также является причиной уменьшения значения эффективного g -фактора. Данное заключение не совпадает с приведенным в [13] выводом о “зависимости величины g -фактора от размерного эффекта” (от размера нанокристаллита). Общеизвестно, что величина g -фактора есть мера влияния дефектного окружения кристалла на спин электрона, а не мера объема, в котором спин электрона находится.

Для одного из наиболее совершенных образцов ДНА (образец 1), предположительно легированного германием, рассчитывали время парамагнитной релаксации по кривой насыщения синфазного сигнала ЭПР, приведенной на рис. 2, с учетом характера насыщения квадратурного сигнала [14]. Из измерений, проведенных при комнатной температуре, были получены следующие значения времени парамагнитной релаксации τ : время спин-решеточной релаксации $\tau_1 = 2,18\cdot 10^{-5} \text{ с}$, время спин-спиновой релаксации $\tau_2 = 8,92\cdot 10^{-8} \text{ с}$. За время хранения в лабораторных условиях в течение года значения времени парамагнитной релаксации увеличились: $\tau_1 = 1,21\cdot 10^{-4} \text{ с}$, $\tau_2 = 9,27\cdot 10^{-8} \text{ с}$. Такие же значения времени релаксации наблюдали в поликристаллах синтетических алмазов [14].

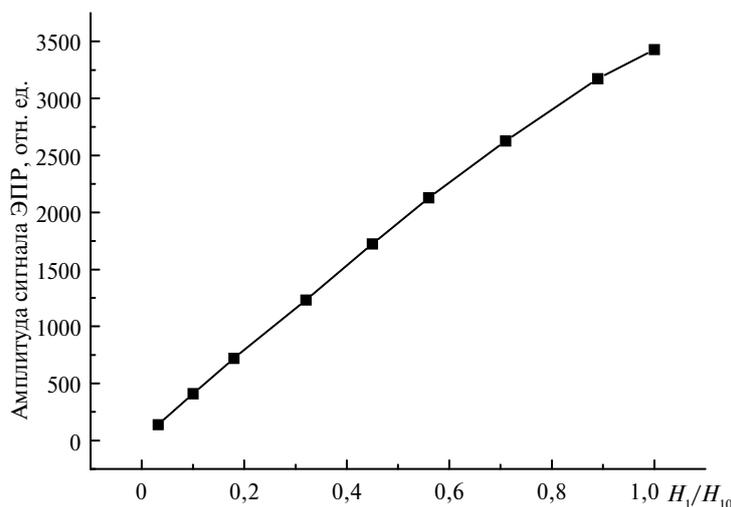


Рис. 2. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР ДНА (образец 1) от напряженности H_1 магнитной компоненты СВЧ-поля в резонаторе; H_{10} – магнитная компонента СВЧ поля при ослаблении мощности до 0 дБ.

Авторами была предпринята попытка косвенно доказать присутствие атомов азота, замещающих углерод в узлах кристаллического ядра наноалмаза, как сопутствующей любому синтезу алмаза примеси, используя тот факт, что спектр ЭПР центра P1 насыщается при малой мощности СВЧ-излучения.

Для этого использовали регистрацию спектров ЭПР (рис. 3, а) как синфазного, так и квадратурного сигналов первой производной линии поглощения в кристаллах ДНА (квадратурный сигнал регистрируется при настройке фазы опорного напряжения синхронного детектора спектрометра ЭПР на 90° относительно фазы калибровочного образца) [14]. Была построена зависимость нормированной на амплитуду A_{90} квадратурного сигнала амплитуды A_0 синфазного сигнала ЭПР образца 1 ДНА от мощности СВЧ-излучения (рис. 3, б). Как видно, при увеличении уровня микроволновой мощности наблюдается насыщение спиновой системы из-за ее слабой связи с окружением. Это является косвенным доказательством присутствия в исследуемом ДНА парамагнитных центров с большими временами релаксации. По аналогии с синтетическими алмазами такими центрами могут быть атомы азота, замещающие атомы углерода в узле кристаллической решетки наноалмаза.

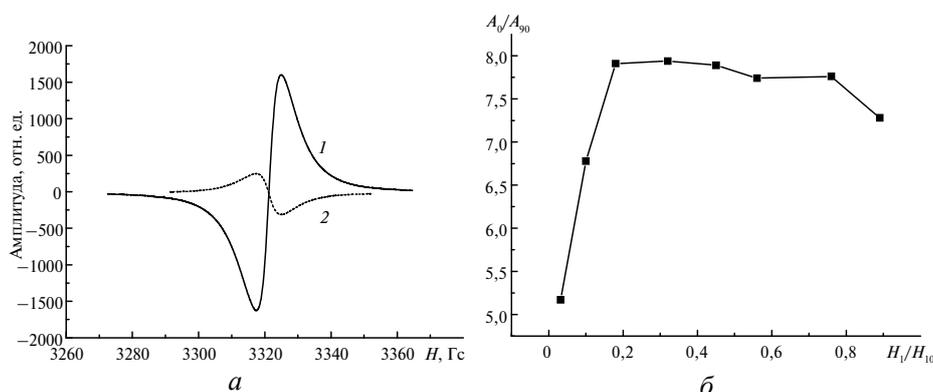


Рис. 3. Спектры ЭПР (синфазный (1) и квадратурный (2)) (а) и зависимость нормированной на амплитуду A_{90} квадратурного сигнала амплитуды A_0 синфазного сигнала ЭПР от мощности СВЧ излучения (б) образца 1 ДНА; H_{10} – см. рис. 2.

Анализ рентгенограммы

Метод РД предпочтителен для определения фаз мелкогранулированных частиц, которые сложно идентифицировать с помощью других методов, например оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии/энергодисперсионной спектроскопии (SEM/EDS) или количественной оценки материалов посредством сканирующей электронной микроскопии (QEMSCAN™).

На рентгенограмме образца 1 ДНА (рис. 4) алмазная фаза представлена линиями, которые индицируются в кубической сингонии. Пространственная группа симметрии: $Fd\bar{3}m$ (N 227). Параметр решетки ДНА, рассчитанный по центру тяжести линий (111) и (220), составляет 0,3567 нм при температуре 300 К, что соответствует эталону монокристалла алмаза. Аналогичные результаты были получены и для других образцов ДНА.

Используя приведенные рентгенограммы, был оценен средний размер алмазного кристаллита. В случае отсутствия напряжения размер области когерентного рассеяния можно рассчитать по формуле Шерера

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где β – полная ширина на полувысоте линии; λ – длина рентгеновского излучения (в нашем эксперименте $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54178 \text{ \AA}$); θ – угол дифракции. На основе соответствующей плоскостям (111) линии ($2\theta = 43,902$, $\beta = 0,034$ рад) получен средний размер кристаллита, который равен $\sim 44 \text{ \AA}$.

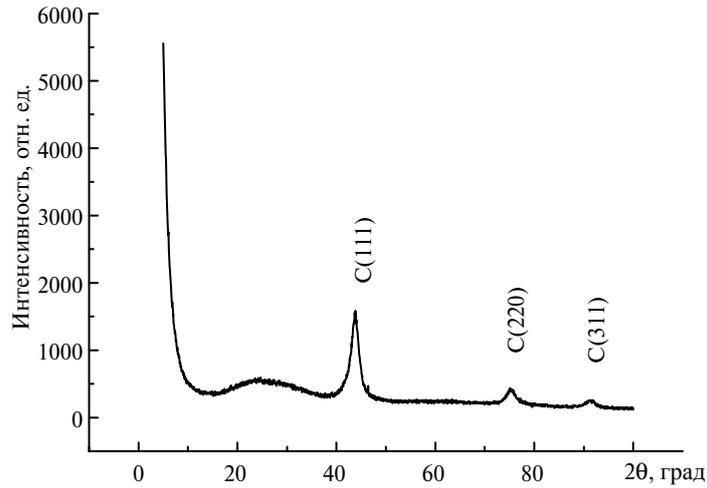


Рис. 4. Рентгенограммы ДНА (образец 1).

Спектры комбинационного рассеяния света

На рис. 5 приведены спектры КРС для исходного образца 1 ДНА (см. рис. 5, а) и через один год хранения этого образца в лабораторных условиях (см. рис. 5, б).

Спектральное положение линий соответствует рассеянию возбуждающего излучения на поперечном оптическом (ТО) фоне и составляет, как видно на рис. 5, а, для исходного образца ДНА 1328 см^{-1} . Смещение максимума пика 1332 см^{-1} sp^3 -углерода (алмазная фаза) в спектрах КРС исследованных образцов ДНА может быть связано с размерным эффектом [15] или присутствием примеси и аллотропных форм углерода, экранирующих алмазное ядро [16]. Наряду с вышеуказанным пиком в зависимости от технологических параметров синтеза ДНА проявляется пик в области $1600\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$, который относится к sp^2 -углероду [17].

За время хранения образцов ДНА в лабораторных условиях в течение года изменились не только основные параметры спектров ЭПР, как указывалось выше, но и параметры спектров КРС. Как видно из рис. 5, б, на фоне пика 1350 см^{-1} , который принадлежит D-полосе с sp^2 -гибридизированными связями, заметна слабая алмазная полоса с характерным сдвигом частоты 1332 см^{-1} [18]. Второй пик – 1581 см^{-1} – относится к G-полосе. G-тип колебаний молекул графита формируется атомами углерода, находящимися в sp^2 -состояниях и расположенными в плоскости графитовых сеток; аналогичная мода присутствует во всех случаях, когда в углеродистом веществе есть атомы углерода с двойными связями, т. е. эта мода относится не только к шестичленным (ароматическим) углеродным кольцам. D-пик 1350 см^{-1} и G-пик 1581 см^{-1} связаны с известными A_{1g} - и E_{2g} -модами колебаний атомов углерода с sp^2 -

гибридизированными связями [19]. В то же время пик в области 1600–1640 см^{-1} после хранения образцов ДНА в лабораторных условиях в течение года не регистрируется в спектрах КРС.

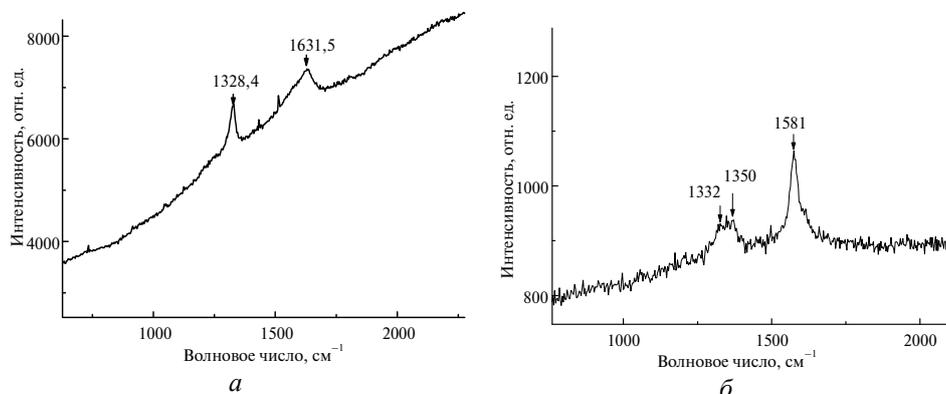


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света в ДНА образца 1 исходного (а) и после одного года хранения в лабораторных условиях (б).

Исследование ДНА с помощью сканирующего электронного микроскопа

На рис. 6 приведена морфология агрегированного образца 1 ДНА. Идентичные результаты были получены для образцов 2–4. Сканирование проводили не менее чем в десяти точках поверхности исследуемых образцов. Таким образом, осуществлен полноценный количественный анализ в диапазоне элементов В–U с использованием эталонов и пределом обнаружения 0,2–1,0 % (по массе) для исследованных образцов ДНА. Для образца 1 элементный анализ показал присутствие углерода (в некоторых точках сканирования до 100 %), кислорода (от 7 до 22 %), кремния (1,1 %).

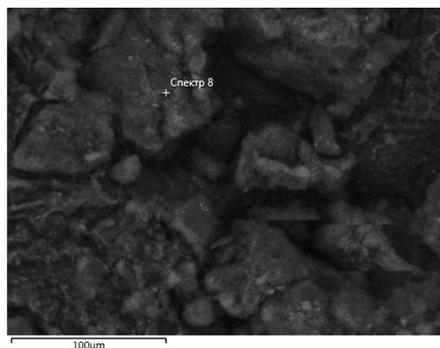


Рис. 6. Морфология агрегированного ДНА (образец 1).

ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен разорванными связями С–С, однако g -фактор сильно изменяется для разных образцов, содержащих различные примеси, введенные в процессе синтеза. Это изменение может быть связано с присутствием металлсодержащей примеси в оболочке, окружающей зерно ДНА [20].

С другой стороны, построенные зависимости фактора спектроскопического расщепления от концентрации парамагнитных центров в исследуемых

образцах ДНА оказываются характерными для кристаллических систем, откуда можно заключить о локализации разорванных связей внутри ядра или на интерфейсе между ядром и оболочкой частицы ДНА. Значительные изменения g -фактора за время хранения образца ДНА в лабораторных условиях (при комнатной температуре, атмосферном давлении и в темноте) в течение одного года и стремление g -фактора к значению $(2,00235-2,00271)\pm 0,00005$ свидетельствует о снятии напряжений и самоорганизации кристаллической структуры во время хранения образцов. Увеличение времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации за время хранения образцов также соответствует структурному совершенствованию образцов ДНА.

Были проведены расчеты концентрации спинов электронов и числа спинов, приходящихся на один нанокристалл, которые показали, что концентрация спинов в ДНА оказывается высокой (до 10^{19} спин/г), а на одну частицу ДНА приходится примерно 4–5 спинов электронов.

В спектрах ЭПР не наблюдали сигнал, связанный с центрами P1. Однако азот является одной из главных примесей, входящих в кристаллическую решетку природных и синтетических алмазов [21]. В природных алмазах типа IIa примеси образуют непарамагнитные комплексы, в синтетических алмазах азотные центры и их ассоциации являются в основном парамагнитными. Это является, своего рода, устойчивой и надежной спин-меткой для оценки степени совершенства синтетического алмазного сырья. Известно, что при температуре $T \geq 1600$ °C происходит обратимая трансформация непарамагнитных комплексов азота в парамагнитные и наоборот [22]. Вполне возможно, что процесс трансформации азотных комплексов обусловлен кратковременностью процесса синтеза и воздействием очень высоких (до 5000 К) температур. Примесный азот является индикатором условий роста кристаллов алмаза и участвует в формировании оптических, тепловых, электрофизических и прочностных свойств [23–25]. Отличия свойств синтетических и природных алмазов во многом определяются структурным состоянием в них примесного азота.

Если рассматривать модель наноалмаза в виде кристаллического ядра и аморфного окружения, то вклад в сигнал ЭПР от такого объекта будут давать парамагнитные центры (ПЦ) с очень короткими ($\tau < 10^{-5}$ с) (оболочка) и длинными ($\tau > 10^{-5}$ с) (кристаллическое алмазное ядро) временами релаксации. Природа ПЦ оболочки может быть обусловлена неспаренным электроном на разорванной связи, а природа ПЦ кристаллического ядра должна быть обусловлена примесными атомами азота, замещающими атомы углерода в узле кристаллической решетки алмаза.

Сигнал P1-центра обычно наблюдается в диапазоне полей от 3280 до 3380 Гс. Его спектр состоит из центральной компоненты с $g = 2,0024$, обусловленной зеемановским расщеплением, и равноудаленных боковых компонент, обусловленных сверхтонким расщеплением [21].

На рис. 7 приведены характерные спектры синфазного ($\tau < 10^{-5}$ с) и квадратурного ($\tau > 10^{-5}$ с) сигналов ЭПР P1-центра, которые наблюдали в поликристаллическом CVD-алмазе. Вклад в синфазный сигнал ЭПР дают в основном парамагнитные центры с $\tau < 10^{-5}$ с, а в квадратурный сигнал – парамагнитные центры с $\tau > 10^{-5}$ с [26].

Представлены зависимости нормированной на амплитуду A_{90} квадратурного сигнала амплитуды A_0 синфазного сигнала ЭПР от мощности СВЧ-излучения для измеренных образцов синтетического монокристалла алмаза (рис. 8, а), в нейтронно-облученных и отоженных при высоких температу-

рах CVD-алмазах (рис. 8, б). Как видно, аналогичную зависимость имеют исследуемые образцы ДНА (см. рис. 3, б). В то же время, для таких углеродных объектов как каменный уголь и графит насыщения нормированной амплитуды синфазного сигнала на амплитуду квадратурного сигнала с увеличением мощности СВЧ не наблюдали (рис. 8, в, д).

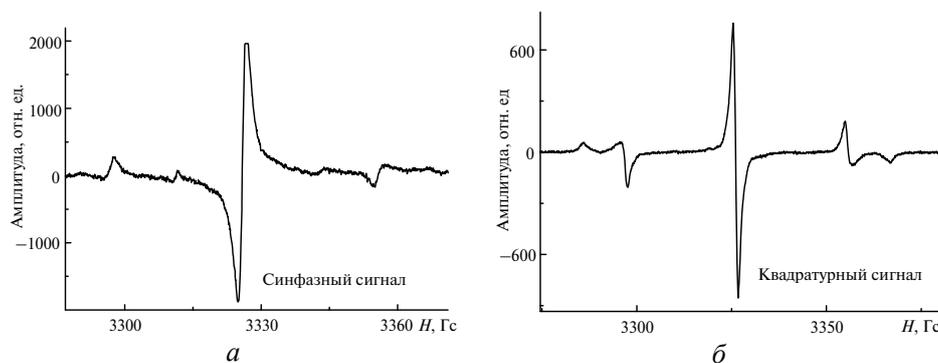


Рис. 7. Спектры синфазного (а) и квадратурного (б) сигналов ЭПР P1-центра в поликристаллической алмазной CVD-пленке [23].

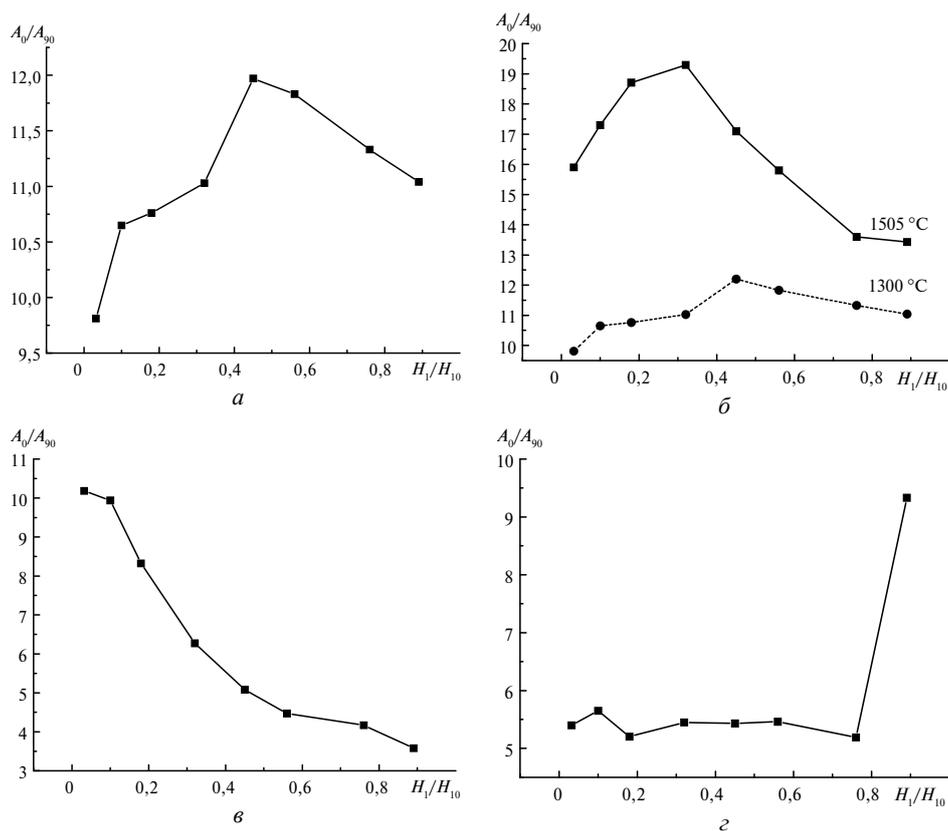


Рис. 8. Зависимость нормированной амплитуды синфазного сигнала ЭПР на амплитуду квадратурного сигнала от мощности СВЧ-излучения для образцов синтетического монокристалла алмаза (а), нейтронно-облученного и отожженного при высоких температурах CVD-алмаза (б), каменного угля (в) и пиролитического графита (д).

На основании выше изложенного можно предположить присутствие атомов азота в виде центров P1 в алмазных кристаллитах частиц ДНА в концентрации меньшей, чем чувствительность спектрометра ЭПР. Но даже столь малое содержание примеси парамагнитного азота вызывает насыщение нормированной амплитуды A_0/A_{90} при малых мощностях СВЧ. Таким образом, экспериментально установлено, что насыщение нормированной амплитуды сигнала ЭПР характерно для парамагнитных центров, обладающих большими временами парамагнитной релаксации в решетке алмаза, даже в случае ее нейтронного повреждения, когда не наблюдается сигнал парамагнитного азота (P1-центр).

Эксперимент по последовательному удалению из ампулы одинакового количества ДНА образца 1 показал, что параметры спектров ЭПР, такие как ширина линии и g -фактор, оставались постоянными в пределах погрешности измерения и были равны $6,9 \pm 0,2$ Гс и $2,00236 \pm 0,00005$ соответственно. Этот факт свидетельствует об однородности исследуемого ДНА, что является одним из важнейших свойств кристаллов.

Методом РД-спектроскопии определены составы фаз мелкогранулированных частиц, что свидетельствует о структуре наночастицы, которая состоит из кристаллического кубического алмазного ядра и оболочки аморфного углерода. Параметр решетки алмаза оцененный по пикам (111) и (220) составляет 3,569 и 3,572 нм соответственно. Плотность ДНА составляет $\rho = 3,475$ г/см³, что оказывается меньшей, чем плотность макроскопического алмазного кристалла. Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по направлению (111), составляет 4,4 нм. Полученные результаты находятся в соответствии с данными, приведенными в [3, 27].

Методом электронной микроскопии обнаружены кластерные частицы НА, агрегированные в сложные фрактальные структуры ДНА, размером до 300 нм.

ВЫВОДЫ

Исследование особенностей ЭПР-, РД- и КРС-спектров ДНА, модифицированных в момент синтеза введением допирующих элементов различными способами в процессе взрыва, позволило получить следующие результаты.

При исследовании методом ЭПР образцов ДНА обнаружены наноалмазы, совершенство структуры которых зависит от технологических особенностей синтеза. Наиболее совершенная структура ДНА (образцы 1–6) получается при использовании легирующих элементов В, Si, Ge, Р, введенных непосредственно в состав заряда ВВ. Однако методы ЭПР и КРС не позволяют подтвердить или опровергнуть факт легирования ДНА используемыми примесями. Обнаружена ярко выраженная корреляция между g -фактором и количеством парамагнитных центров в исследованных образцах ДНА.

При исследовании релаксационных процессов в образцах ДНА, косвенно показано присутствие в нанокристаллах центров с временем парамагнитной релаксации более чем 10^{-5} с. Кроме того, обнаружен факт, свидетельствующий о снятии напряжений в нанокристаллах алмаза, возникающих в процессе детонационного синтеза, и самоорганизации атомов в кристаллической решетке в процессе длительного хранения в обычных лабораторных условиях.

Методом рентгеновской дифракции обнаружена алмазная фаза в ДНА, представленная линиями, которые индицируются в кубической сингонии. Пространственная группа симметрии: $Fd\bar{3}m$ (N 227). Параметр решетки наноалмаза, рассчитанный по центру тяжести линий (111) и (220) составляет 0,3567 нм при температуре 300 К, что соответствует эталону монокристалла

алмаза. Используя рентгенограммы, был оценен средний размер алмазного кристаллита, который равен $\sim 44 \text{ \AA}$. Рентгеновская плотность ДНА составляет $\rho = 3,475 \text{ г/см}^3$.

Авторы признательны В. В. Углову, О. В. Королик, А. В. Мазанику за обсуждение работы.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 14.579.21.0001 от 05.06.1014 между ФГУП “СКТБ “Технолог” и Минобрнауки.

Досліджено спектроскопічними методами (електронним парамагнітним резонансом, рентгенівською дифракцією і комбінаційним розсіюванням світла) зразки детонаційних наноалмазів, модифікованих в момент синтезу введенням допіруючих елементів різними способами. Вперше побічно показано присутність центрів P1 в кристалах детонаційних наноалмазів. Розглянуто природу і розподіл спінів, що спостерігали методом електронного парамагнітного резонансу, склад фаз і розмір області когерентного розсіювання, рентгенівську щільність досліджуваних зразків детонаційних наноалмазів.

Ключові слова: електронний парамагнітний резонанс, рентгенівська дифракція, комбінаційне розсіювання світла, детонаційні наноалмази, допірування, елементи Періодичній системи.

Samples of detonation nanodiamonds modified during the synthesis by adding doping elements in various ways have been studied by spectroscopic methods (electron paramagnetic resonance, Raman scattering, and X-ray diffraction). For the first time, the presence of P1 centers in detonation nanodiamond crystals has been indirectly demonstrated. The authors discuss the nature and distribution of spins as observed by the electron paramagnetic resonance, the composition of phases and size of the coherent scattering region, and crystal density (calculated by the X-ray method) of the detonation nanodiamond samples at hand.

Keywords: electron paramagnetic resonance, X-ray diffraction, Raman scattering, detonation nanodiamond, doping, elements of the Periodic Table.

1. Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson F. J. D. Diamonds in denotation soot // Nature. – 1998. – **333**. – P. 440–442.
2. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза и углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. – 1990. – **26**, № 3. – С. 123–125.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применения // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 7. – С. 687–703.
4. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – Санкт-Петербург: НПО “Профессионал”, 2011. – 536 с.
5. Krueger A. New carbon material: biological application of functionalized nanodiamond materials // J. Chem. Eur. – 2008. – **14**. – P. 1382–1390.
6. Shenderova O., Grichko V., Hens S., Walch J. Detonation nanodiamonds as UV radiation filter // Diamond Relat. Mater. – 2007. – **16**. – P. 2003–2008.
7. Osswald S., Yushin G., Mochalin V. et al. Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – **128**, N 35. – P. 11635–11642.
8. Schrand A., Hens S. C., Shenderova O. Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. – 2009. – **34**. – P. 18–74.
9. Кулакова И. И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. – **46**, вып. 4. – С. 621–628.
10. Brosious P. R., Corbett J. W., Bourgoin J. C. EPR measurements in ion-implanted diamond // Phys. Stat. Solidi (a). – 1974. – **21**. – P. 677–683.
11. Ройцин А. Б., Маевский В. М. Электронный парамагнитный резонанс поверхности твердых тел // Успехи физических наук. – 1989. – **159**. – С. 297–333.
12. Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles I. L., et al. Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond // Phys. Rev. – 1959. – **115**. – P. 1546–1552.

13. *Shames A. I., Panich A. M., Kempinski W. et al.* Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // *J. Physics Chemistry Solids.* – 2002. – **63**, N 11. – P. 1993–2001.
14. *Баев В. Г., Ланчук Н. М.* Релаксационные процессы в кристаллах синтетического алмаза с учетом квадратурного сигнала ЭСР // *Доклады БГУИР.* – 2007. – № 4 (20). – С. 93–100.
15. *Sun K. W., Wang C. Y.* Optical properties of a single free standing nanodiamond // *J. Physics: Conf. Ser. (PHONONS 2007 – 12th Int. Conf. on Phonon Scattering in Condensed Matter, Paris, France, 15–20 July, 2007).* – 2007. – **92**, art. 012031.
16. *Chaigneau M., Picardi G., Hugues A. G. et al.* Laser heating versus phonon confinement effect in the Raman spectra of diamond nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* – 2012. – **14**, N 6. – P. 955.
17. *Букалов С. С., Михалицын Л. А., Зубавичус Я. В. и др.* Исследование строения графитов и других sp^2 -углеродных материалов методами микроспектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // *Рос. хим. журнал.* – 2006. – **59**, № 1. – С. 83–91.
18. *Praver S., Nemanich R. J.* Raman spectroscopy of diamond and doped diamond // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* – 2004. – **362**. – P. 2537–2565.
19. *Druz B., Zaritskiy I., Yevtukhov Y. et al.* Diamond-like carbon films: electron spin resonance (EPR) and Raman spectroscopy // *Diamond Relat. Mater.* – 2004. – **13**, N 9. – P. 1592–1602.
20. *Поклонский Н. А., Ланчук Т. М., Горбачук Н. И.* Измерение методом ЭСР размагничивающего поля на поверхности металлических образцов // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2001. – **68**, № 4. – С. 419–422.
21. *Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles I. L. et al.* Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond // *Phys. Rev.* – 1959. – **115**. – P. 1546–1552.
22. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* / Ed. J. E. Field. – London: Academic Press, 1992. – 710 p.
23. *Бокій Г. Б., Безруков Г. Н., Ключев Ю. А. и др.* Природные и синтетические алмазы. – М.: Наука, 1986. – 221 с.
24. *Walker J.* Optical absorption and luminescence in diamond // *Rep. Prog. Phys.* – 1979. – **42**, N 10. – P. 1605–1659.
25. *Вавилов В. С., Гиттис А. А., Конорова Е. А.* Электронные и оптические процессы в алмазе. – М.: Наука, 1985. – 120 с.
26. *Хомич А. В., Хомич А. А., Ланчук Т. М. и др.* Электронный парамагнитный резонанс нейтронно облученных поликристаллов CVD-алмазов // *Материалы и структуры современной электроники: Сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г.* – Минск: БГУ, 2014. – С. 153–155.
27. *Долматов В. Ю.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: получение, свойства и применение. – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003. – 344 с.

Поступила 26.10.15