

## Термическое окисление детонационного наноалмаза

И. А. Аполонская, А. В. Тюрнина, П. Г. Копылов, А. Н. Образцов<sup>a</sup>

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

*E-mail: <sup>a</sup>obraz@polly.phys.msu.ru*

Статья поступила 26.12.2008, подписана в печать 06.03.2009.

Представлены результаты исследования детонационного ультрадисперсного алмазного (УДА) порошка методами термогравиметрического анализа (ТГА) и комбинационного рассеяния света (КРС). Методом ТГА были определены температурные области, соответствующие окислению различных углеродных фракций, входящих в состав УДА порошка. В частности, было установлено, что нагрев на воздухе при температуре, превышающей 550°С, приводит к окислению и удалению неалмазного углерода, в то время как алмазная часть УДА сохраняется. Форма КРС линии алмаза в спектрах окисленного при 550°С УДА порошка показывает хорошее соответствие модели пространственного ограничения фонов. На основании сопоставления экспериментальных данных и теоретических расчетов для формы линии КРС размер кристаллического зерна УДА определен как 4–5 нм.

**Ключевые слова:** ультрадисперсный алмаз, термогравиметрический анализ, комбинационное рассеяние света, модель ограничения фонов.

УДК: 538.971. PACS: 61.46.Hk.

### Введение

Ультрадисперсные алмазные (УДА) порошки представляют интерес для различных областей науки и техники — от формирования системы квантовых точек карбида кремния до добавок к машинному маслу и создания центров нуклеации при плазмохимическом росте алмазных пленок [1–3]. УДА порошки получают методом детонационного синтеза и для них наложено тоннажное промышленное производство [3, 4]. Несмотря на это, свойства наноалмаза изучены недостаточно полно. Частицы УДА порошка обладают довольно сложной структурой, обусловленной наноразмерностью алмазных зерен. Методами рентгеновской и электронной дифракции было установлено, что УДА порошок представляет собой углеродный кластерный наноматериал с характерным размером кристаллитов 4–5 нм [5]. Центральная часть отдельного кластера представляет собой ядро с кристаллической структурой алмаза. Ядро окружено оболочкой, содержащей преимущественно неалмазные формы углерода со смешанными  $sp^2$  и  $sp^1$  гибридизованными связями (сажа, графит и т. д.) [6]. Наличие неалмазной углеродной компоненты на поверхности приводит к увеличению размеров алмазных кристаллитов, измеряемых с помощью микроскопической техники, а также оказывает существенное влияние на свойства УДА. Кроме того, порошкообразная форма и агрегация частиц усложняют исследование наноалмазных образцов. По этим причинам освоение новых методов изучения и комплексный подход в исследовании УДА порошков является важной задачей для оптимизации технологий их производства и последующего эффективного использования.

Одним из наиболее информативных методов при изучении углеродных материалов является комбинационное рассеяние света (КРС). Однако успешные результаты исследования КРС в нанокристаллических алмазных порошках встречаются в литературе всего в нескольких источниках из-за методических трудностей, возникающих при регистрации спектров [7, 8]. Это связано со значительным рассеянием лазерного излучения в неалмазной оболочке кристаллитов, в том числе на дефектах

и примесях, возникающих на поверхности алмазных частиц в процессе синтеза и очистки. В связи с этим для получения качественного спектра КРС обычно требуется предварительная подготовка образцов УДА, заключающаяся в очистке алмазных частиц от неалмазной оболочки. Учитывая данные о сложном составе кристаллитов УДА, в настоящей работе помимо исследования КРС в образцах, также проводилось изучение их методом термогравиметрического анализа (ТГА).

### 1. Экспериментальные методики

В настоящей работе УДА порошки исследовались с помощью методик ТГА и КРС с целью выявления их структурных особенностей и фазового состава. Исследования производились для порошков типа УДА-С производства ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск). По данным изготовителя, материал данного типа состоит из агломерированных частиц алмаза размером около 4–5 нм и содержит не более 15% неалмазных примесей.

ТГА исследования производились на приборе STA 449 C фирмы «Netzsch» (Германия). В ходе ТГА измерений производилось измерение веса образца при нагреве в статической воздушной атмосфере. Скорость нагрева составляла 10° в минуту. При этом естественным результатом нагрева является убыль массы образца из-за испарения содержащейся в нем воды и окисления входящего в его состав углеродного материала. Также производилось измерение потери веса образцов УДА порошка в зависимости от времени при фиксированной температуре.

КРС измерения производились с использованием спектрометра Ramanor U-1000 фирмы «Jobin Yvon» (Франция) с возбуждением на длине волны 514.5 нм аргонового лазера. Для устранения влияния лазерного излучения на характеристики исследуемого материала мощность лазерного излучения выбиралась таким образом, чтобы форма порошкообразных образцов, наблюдаемая в оптический микроскоп КРС спектрометра, а также форма измеряемых КРС спектров не изменялась со временем. Спектры анализировались в области, соответствующей первому порядку КРС.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (кривая 1) представлен типичный КРС спектр порошка УДА-С, содержащий две широкие линии с максимумами около  $1350$  и  $1585\text{ см}^{-1}$ , так называемая D-линия графита, соответствующая рассеянию на дефектах кристаллической решетки, и G-линия, являющаяся основной линией графитного материала. Относительно высокий уровень шума в зарегистрированных спектрах является следствием использования низкой мощности лазерного излучения, что было необходимо для предотвращения разогрева и модификации свойств образца при поглощении света. Форма зарегистрированного спектра КРС (кривая 1 на рис. 1) типична для материалов такого рода, а также для углеродной сажи (см., напр., [3]). Отсутствие в спектре четкой узкой линии  $1330\text{ см}^{-1}$ , которая является специфичной для кристаллического алмаза, объясняется поглощением света в неалмазной (графитоподобной) фазе УДА порошка, которая, видимо, представляет собой оболочку, покрывающую алмазное зерно.

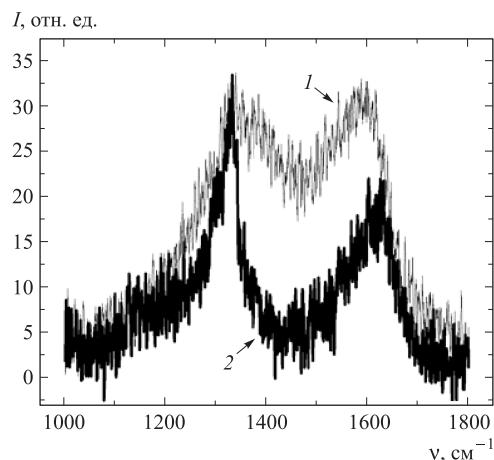


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света (зависимость интенсивности  $I$  от частоты  $\nu$ ) для исходного (кривая 1) и окисленного (кривая 2) порошка УДА-С. Для наглядности кривые 1 и 2 показаны линиями разной толщины

Многокомпонентный состав УДА порошка подтверждается и ТГА исследованиями. На рис. 2 представлена ТГА кривая (т. е. зависимость веса образца от температуры нагрева). Как видно из этой зависимости, при нагреве в области выше  $200^\circ\text{C}$  можно выделить два характерных значения температуры (примерно  $450$  и  $700^\circ\text{C}$ ), при достижении которых скорость потери веса существенно увеличивается. Соответственно вся ТГА кривая может быть разделена на три области, отмеченные на рис. 2 как I, II и III, имеющие различия в характере процессов, вызывающих потерю веса. При этом возможное влияние десорбции воды можно не учитывать. Для установления характера изменений в составе УДА при нагреве были приготовлены образцы, представляющие собой исходный порошок, нагретый непосредственно в установке ТГА до температуры  $550^\circ\text{C}$ . При нагреве производилось измерение зависимости веса образца от времени. Соответствующая кривая представлена на рис. 3. Как видно из этого рисунка, при температуре нагрева  $550^\circ\text{C}$  вес образца уменьшался примерно на  $60\%$  за первые 20 мин, а затем оставался неизменным. Как указывалось выше,

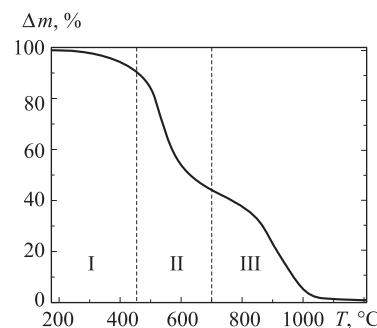


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая (зависимость потери веса  $\Delta m$  от температуры  $T$ ) для порошка УДА-С

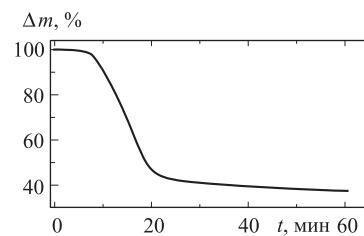


Рис. 3. Зависимость потери веса  $\Delta m$  от времени  $t$  в результате выдержки порошка УДА-С на воздухе при температуре  $550^\circ\text{C}$

естественно связать потерю веса, регистрируемую при ТГА исследованиях, с окислением углеродного материала УДА, а также с наличием в данном материале неуглеродных примесей. В этом случае форма зависимости веса от времени (рис. 3) может означать наличие по крайней мере двух фаз в составе УДА, отличающихся по температуре окисления: одна из фаз окисляется при температурах, соответствующих диапазону II на рис. 1, а другая — диапазону III. При этом необходимо отметить, что при длительной (до 120 мин в зависимости от значения температуры) выдержке образца при температуре, соответствующей области III, его вес снижался до нуля. В то же время выдержка образца на воздухе при температурах, которые соответствуют областям I, приводила к медленному снижению веса, которое при длительностях до 120 мин не превышало 20%.

Образец УДА порошка, выдержаненный при температуре  $550^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 120 мин, был исследован методом КРС при указанных выше условиях, обеспечивающих отсутствие чрезмерного нагрева лазерным излучением. Полученный для такого образца спектр КРС представлен на рис. 1 (кривая 2). При сопоставимых уровнях отношения сигнал/шум спектр окисленного при  $550^\circ\text{C}$  УДА порошка радикально отличается от спектра исходного материала. В спектре окисленного порошка широкая низкочастотная линия уменьшается по интенсивности и заметно сужается, и ее максимум смещается к  $1330\text{ см}^{-1}$ . Положение этого пика соответствует наличию алмазной компоненты в составе исследуемого образца. Для высокочастотной линии также наблюдается некоторое сужение и смещение максимума к  $1625\text{ см}^{-1}$ .

Перечисленные экспериментальные наблюдения естественно связать с окислением различных фаз, входящих в состав исследованного порошка УДА-С. По-видимому, при относительно низких температурах, соответствующих областям I на рис. 2, происходит окисление наиболее мелкой (возможно аморфной) части неалмазного

углерода и неалмазных компонент. В температурном диапазоне II происходит частичное окисление и удаление из состава УДА порошка наноалмазной фракции, содержащейся в оболочке алмазных кристаллитов нанометрового размера. Она представляет собой графитоподобный углерод, которому соответствуют линии КРС на частотах 1350 и 1580 см<sup>-1</sup>. Это хорошо согласуется с известными данными о температуре окисления мелкодисперсного (сажеподобного) графитного материала [9]. Из полученных данных следует, что содержание такого материала в порошке УДА-С составляет до 60%. По наличию линии около 1330 см<sup>-1</sup> оставшаяся после такого окисления часть порошка представляет собой алмаз, который может быть полностью удален окислением при температурах, соответствующих области III на рис. 2. Обычно окисление алмаза наблюдается при более высоких температурах (начало окисления при 800–900°C [10]), однако в случае порошков УДА мы имеем дело с кристаллитами нанометрового размера, что, по-видимому, является причиной наблюдаемой относительно низкой (около 700°C) температуры начала окислительного процесса. Возможно, что низкая температура окисления связана также с наличием структурных дефектов в кристаллитах алмаза. Наличие большого количества таких дефектов может также объясняться присутствием в спектрах КРС линии 1625 см<sup>-1</sup> (кривая 2 на рис. 1), которая сильно сдвинута по отношению к частоте графита (около 1580 см<sup>-1</sup>). Такой сдвиг линии КРС может быть связан с компрессионным сжатием графитоподобного углерода [11] или аморфного гидрогенизированного углерода [12], входящего в состав дефектных областей наноалмазных кристаллитов и в гораздо меньшей степени подвергающемуся воздействию кислорода. Поскольку формирование кристаллитов происходит при высоких давлениях, то наличие достаточно высокого остаточного сжатия представляется вполне возможным.

Смещение, асимметричная форма и уширение алмазной линии КРС на частоте около 1330 см<sup>-1</sup> может быть объяснено в рамках модели пространственного ограничения фононов [13–15]. Теоретические расчеты, выполненные в соответствии с этой моделью для кристаллитов алмаза малых размеров [4, 16], предсказывают уширение и появление асимметрии линии КРС, аналогичные тем, которые были обнаружены в проводимых нами экспериментах. В соответствии с этой моделью при рассеянии света в кристаллах малых размеров оказывается возможным КРС с участием фононов не только из центра зоны Бриллюэна (т. е. с импульсом, близким к нулю), но и из некоторой его окрестности. При этом величина импульса фононов, которые могут внести вклад в КРС, увеличивается с уменьшением размеров кристаллитов. Обычно указанный эффект наблюдается для кристаллитов нанометрового размера [13–15]. Теоретические расчеты, выполненные в соответствии с этой моделью для кристаллитов алмаза малых размеров, предсказывают уширение и появление асимметрии линии КРС, аналогичные тем, которые были обнаружены в наших экспериментах [14]. На основе сопоставления экспериментальных и теоретических данных можно оценить размер алмазных кристаллитов, входящих в состав окисленного при 550°C порошка УДА-С: максимум смещенного алмазного пика находится на частоте 1325 см<sup>-1</sup>, его ширина на половине высоты составляет 28 см<sup>-1</sup>. В работе [17] приводятся положения максимумов и полуширины линии КРС для некоторых материалов, рассчитанные согласно модели

пространственного ограничения фононов. Из сравнения теоретических и наших экспериментальных данных можно оценить характерный размер кристаллитов УДА-С как 4.9 ± 0.4 нм. Эта оценка совпадает с данными, полученными для материалов такого типа другими методами [12–15].

## Заключение

В работе проведено исследование детонационного ультрадисперсного алмазного порошка марки УДА-С методами термогравиметрического анализа и комбинационного рассеяния света. На основе этих методов установлено, что УДА имеет многокомпонентный состав. С помощью ТГА исследован определена температура выгорания неалмазных фракций, образующих оболочку в структуре частиц УДА. Показано, что при относительно низких температурах (область I на рис. 2) происходит выгорание неалмазной аморфной фазы, которая составляет до 20% материала. В районе 550°C начинает выгорать так называемая наноалмазная фракция, представляющая собой графитоподобный материал, характеризующийся наличием смешанных типов гибридизации ( $sp^2$  и  $sp^1$ ). Таким образом, помимо неуглеродных примесей, образующихся в процессе производства УДА, в них содержится большая доля (более 40%) именно наноалмазной фракции. Удаление наноалмазной компоненты способствует повышению качества регистрируемого спектра КРС. Таким образом, представленные в работе данные КР спектроскопии совместно с данными о температурных областях окисления различных фракций детонационного алмаза могут служить основой технологии очистки детонационных алмазов от неалмазных углеродных примесей. Показано, что спектры КРС УДА порошка с указанными особенностями качественно и количественно хорошо согласуются с теоретической моделью пространственного ограничения фононов. Согласно модели пространственного ограничения фононов проведена оценка размеров алмазных нанокристаллитов порошка УДА-С (4.9 ± 0.4 нм). Полученная таким образом оценка находится в хорошем соответствии с данными производителя. Кроме того, несмотря на то что представленные экспериментальные результаты и выводы относительно состава детонационного алмаза были получены только для порошка типа УДА-С, можно утверждать, что они остаются справедливыми с качественной точки зрения и для других типов порошков, получаемых по аналогичной методике.

## Список литературы

1. Smolin A.A., Pimenov S.M., Ralchenko V.G. et al. // Diamond Films Technol. 1993. **3**. Р. 1.
2. Витязев П.А. // ФТТ. 2004. **46**. С. 591.
3. Obraztsov A.N., Timofeev M.A., Guseva M.V. et al. // Diamond and Related Materials. 1995. **4**. Р. 968.
4. Даниленко В.В. // ФТТ. 2004. **46**. С. 581.
5. Верещагин А.Л., Юрьев Г.С. // Неорганические материалы. 2003. **39**. С. 312.
6. Дементьев А.П., Масляков К.И. // ФТТ. 2004. **46**. С. 662.
7. Ager III J.V., Kirk Veirs D., Rosenblatt G.M. // Phys. Rev. B. 1991. **43**, N 8. Р. 6491.
8. Lipp M.J., Baonza V.G., Evans W.J., Lorenzana H.E. // Phys. Rev. B. 1997. **56**, N 10. Р. 5978.
9. Osswald S., Yushin G., Mochalin V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. **128**. Р. 11635.
10. Field J.E. The Properties of Diamond. Cambridge, 1979.
11. Obraztsova E.D., Lotz H.Th., Shouten J.A. et al. // Proc AIP Conf. 1999. East Lansing, Michigan, USA. **486**. Р. 333.

12. Casiraghi C., Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2005. **72**. P. 085401.
13. Richter H., Wang Z.P., Ley L. // Solid State Commun. 1981. **39**. P. 625.
14. Ager III J.W., Veirs D.K., Rosenblatt G.M. // Physical Review B. 1991. **43**. P. 6491.
15. Chen J., Deng S.Z., Chen J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. **74**. P. 3651.
16. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. **61**, N 20. P. 14095.
17. Алексеенский А.Е., Байдакова М.Б., Вуль А.Я. и др. // ФТТ. 1997. **39**, № 6. С. 1125.

### Thermal oxidation of detonation synthesized nanodiamond powder

I. A. Apolonskaya, A. V. Tyurnina, P. G. Kopylov, A. N. Obraztsov<sup>a</sup>

*Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

*E-mail:* <sup>a</sup>obraz@polly.phys.msu.ru.

Results of experimental investigations of ultradispersed diamond (UDD) powder obtained by explosion method are presented. Raman scattering (Raman) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to analyse composition and structural peculiarities of the UDD. TGA results demonstrate that UDD contains fractions oxidized at different temperatures. Raman of the oxidized UDD exhibit presence of well ordered diamond crystallites with Raman spectral features corresponding to phonon confinement model.

**Keywords:** ultradispersed diamonds (UDD), Raman scattering (Raman), thermogravimetric analysis (TGA), model of phonon confinement.

PACS: 61.46.Hk.

Received 26 December 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2009).

#### Сведения об авторах

1. Аполонская Инна Александровна — студентка; e-mail: apolonskaya@polly.phys.msu.ru.
2. Тюрина Анастасия Васильевна — аспирантка; e-mail: turnina@polly.phys.msu.ru.
3. Копылов Петр Геннадьевич — аспирант; e-mail: kopylov@polly.phys.msu.ru.
4. Образцов Александр Николаевич — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: 939-41-26, e-mail: obraz@polly.phys.msu.ru.