

## ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Гусаков Г.А., Луговский А.А., Самцов М.П., Азарко И.И., Пархоменко В.А.

Учреждение БГУ «Республиканский центр проблем человека»,  
г. Минск, Беларусь, E-mail: lugovski@bsu.by

Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) являются одними из углеродных материалов, которые привлекают огромный интерес с точки зрения перспектив их применения в различных нанотехнологиях. Большая активная поверхность частиц УДА и потенциальная возможность управления ее функциональным составом делают этот материал весьма привлекательным для задач гетерогенного катализа, а также в качестве платформы для исследований клеточных процессов в биологии, диагностики и лечения болезней в современной медицине. Вместе с тем, существующая в настоящее время технология получения УДА не обеспечивает необходимую однородность состава и воспроизводимость характеристик данного материала. Основной проблемой практического использования алмазов детонационного синтеза является полифункциональность поверхности, приводящая к неселективности протекающих на ней реакций. В этой связи, актуальной является задача разработки методов получения наноалмазов, поверхностный слой которых содержит функциональные группы преимущественно одного типа. Целью данной работы является изучение влияния вакуумного отжига при различных температурах на структуру и функциональный состав поверхности УДА.

В настоящей работе исследовался порошок марки УДА-СП производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Очистка шихты УДА от неалмазных примесей производилась в два этапа. Первый заключался в длительной обработке алмазной шихты азотной кислотой в критическом состоянии. На втором этапе проводилась дополнительная кислотно-щелочная обработка порошка ( $\text{NaOH}, \text{H}_2\text{SO}_4$ ), многократная отмывка дистиллированной водой и сушка. Отжиг образцов УДА производился в вакууме ( $10^{-2}$  Па) в течение 1 часа при различных температурах в интервале от  $460$  до  $1050$   $^{\circ}\text{C}$ . Охлаждение образцов после отжига осуществлялось вместе с печью. Исходный материал и образцы после вакуумного отжига характеризовались с использованием комплекса методик, включающего методы комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии/электронного микрозонда, рентгено-дифракционного анализа и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

На основании результатов исследований растровой электронной микроскопии исходного порошка УДА и порошков после вакуумного отжига при  $T=750$  и  $1050$   $^{\circ}\text{C}$  установлено, что исходный материал состоит из довольно крупных агрегатов размером несколько микрометров, которые образованы более мелкими частицами размером 40 - 100 нм. Благодаря наличию на поверхности большого количества свободных радикалов, отдельные частицы УДА легко образуют прочные фрактальные кластерные структуры размером несколько десятков нанометров, из которых формируются более крупные вторичные агрегаты [1]. В результате отжига в вакууме при  $T=750$   $^{\circ}\text{C}$  существенных изменений в структуре не происходит. При  $T=1050$   $^{\circ}\text{C}$  происходит спекание мелких сферических кластеров в плотные частицы размером до 0,5 мм. Согласно данным микрозондового анализа исходный образец УДА содержит примесь кислорода (4,5 вес.%), примесь железа (0,14 вес.%), а также следы серы, хлора и кальция. В результате отжига в вакууме с ростом температуры обработки наблюдается снижение содержания кислорода до 2,3 вес.%. Содержание остальных примесей изменяется незначительно.

На дифрактограммах исходного образца наблюдаются широкие симметричные, хорошо описываемые лоренцовскими контурами, дифракционные максимумы при углах  $2\theta=43.9$ ,  $75.3$  и  $91.6$  град., которые соответствуют (111)-, (220)- и (311)-отражениям от решетки типа алмаза с параметром  $a_0=3.568\pm0.008$  Å. Средний размер наночастиц УДА, определенный по формуле Селякова-Шеррера по полуширине этих линий для всех трех дифракционных максимумов, оказался равным  $L=46\pm2$  Å. Совпадение среднего размера частиц для разных дифракционных максимумов указывает на то, что уширение дифракционных максимумов связано не с внутренними

напряжениями, а с малым размером частиц. При термообработке порошков УДА в вакууме вплоть до  $T=750$   $^{\circ}\text{C}$  не происходит заметных изменений кристаллографической структуры образов. Появляется лишь слабо выраженный максимум при  $2\theta=26.1$  град., положение которого хорошо соответствует дифракции на (002)-плоскостях графита. Отжиг при температуре 1050  $^{\circ}\text{C}$  приводит к небольшому снижению интенсивности и уширению соответствующих структуре алмаза дифракционных линий. Такое уширение дифракционных линий свидетельствует об уменьшении размеров частиц алмазного ядра. Линия графита заметно усиливается. Таким образом, температуру 1050  $^{\circ}\text{C}$  по данным рентгено-дифракционного анализа для исследованных порошков УДА можно принять за температуру начала графитизации.

Спектр КРС исходного порошка УДА регистрируется на фоне довольно сильной люминесценции, что характерно для наноструктурированных алмазов [1,2]. Основными особенностями на этом спектре являются: широкая асимметричная полоса с максимумом вблизи 1600  $\text{см}^{-1}$ , резкий асимметричный пик, центрированный около 1322  $\text{см}^{-1}$ , на низкочастотном крыле которого выделяется полоса 1230  $\text{см}^{-1}$ , а также широкая полоса в интервале 400...800  $\text{см}^{-1}$ . Согласно нашим данным полоса 400...800  $\text{см}^{-1}$  обусловлена наличием на поверхности частиц УДА адсорбированных молекул воды. Для исходного образца спектр КРС может быть представлен в виде суперпозиции четырех полос с максимумами 1230, 1322, 1420 и 1570  $\text{см}^{-1}$ . Линия 1322  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям атомов углерода в решетке алмаза. Сдвиг максимума линии по сравнению с линией 1332  $\text{см}^{-1}$  алмаза связывается с малым размером алмазных кристаллитов в порошках УДА. Согласно модели фононного конфайнмента [2] подобные величины уширения и сдвига линий соответствуют размеру кристаллитов 4-5 нм, что совпадает с данными рентгено-дифракционного анализа. Полоса с максимумом вблизи 1570  $\text{см}^{-1}$  связана с присутствием в образцах  $\text{sp}^2$ -связанного углерода (неалмазная фаза). Полоса 1230  $\text{см}^{-1}$  имеет неоднозначную интерпретацию, поскольку ее положение совпадает с максимумом функций в плотности состояний как для  $\text{sp}^2$ -, так и для  $\text{sp}^3$ -связанного углерода. Полоса 1420  $\text{см}^{-1}$  может быть связана с присутствием в образце нанокристаллического графита. При температуре отжига  $T=470$   $^{\circ}\text{C}$  пик 1322  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий нанокристаллическому алмазу, не претерпевает заметных изменений. Наблюдается лишь незначительное увеличение интенсивности полос 1420 и 1570  $\text{см}^{-1}$ . Увеличение температуры отжига приводит к монотонному снижению интенсивности пика 1322  $\text{см}^{-1}$ . При этом положение максимума пика не изменяется. Интенсивности полос 1420 и 1570  $\text{см}^{-1}$  продолжают увеличиваться. Широкая полоса с максимумом вблизи 1230  $\text{см}^{-1}$  по-прежнему присутствует в спектре. Эта тенденция сохраняется вплоть до  $T=935$   $^{\circ}\text{C}$ . При более высокой температуре отжига пик, соответствующий нанокристаллическому алмазу, полностью исчезает. Исчезает также и полоса 1230  $\text{см}^{-1}$ . В спектре начинают доминировать две полосы с максимумами при 1330 и 1585  $\text{см}^{-1}$ .

Особый интерес представляет изменение эффективности фотолюминесценции УДА в результате вакуумного отжига. В интервале температур 470–750  $^{\circ}\text{C}$  наблюдается усиление люминесценции с ростом температуры отжига. Спектры люминесценции при возбуждении на  $\lambda=532$  нм исходного образца и образца, отожженного при  $T=750$   $^{\circ}\text{C}$ , представляют собой полосу с максимумом  $\sim 620$  нм, положение которой не претерпевает изменений в процессе отжига. В результате вакуумного отжига при  $T=750$   $^{\circ}\text{C}$  происходит усиление люминесценции  $\sim$  в 2 раза. При более высоких температурах интенсивность люминесценции начинает снижаться и при  $T=1050$   $^{\circ}\text{C}$  полностью отсутствует.

Следует отметить, что полученный нами спектр люминесценции УДА хорошо совпадает по форме с приведенным в [3] спектром люминесценции аморфной гидрогенизированной углеродной пленки. В работе [4] сделано предположение, что люминесценция возникает в результате излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар на локализованных состояниях внутри  $\text{sp}^2$ -связанных кластеров. Данное предположение согласуется с наблюдаемым нами в указанном температурном интервале ростом интенсивности полосы 1420  $\text{см}^{-1}$  в спектрах КРС.

В спектрах ЭПР исходного образца УДА при комнатной температуре измерения регистрируется одиночный сигнал с g-фактором 2,0019, форма линии которого хорошо описывается уравнением Лоренца. Ширина линии составляет  $\sim 7,7$  Гс. Данная линия характерна для углеродных материалов и соответствует оборванным связям атомов углерода. В результате вакуумного отжига в интервале температур 470–1050  $^{\circ}\text{C}$  не происходит изменения g-фактора. Вплоть до  $T=750$   $^{\circ}\text{C}$  концентрация парамагнитных центров несколько увеличивается, а ширина линии уменьшается. При более высоких температурах отжига происходит падение концентрации парамагнитных центров, что связано с пассивацией оборванных связей и/или с уменьшением их количества за счет спекания отдельных частиц. Ширина линии сигнала при этом увеличивается вплоть до 10,4 Гс при  $T=1050$   $^{\circ}\text{C}$ , что может являться следствием образования дефектов при спекании частиц.

На основании приведенных выше экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы. Вакуумный отжиг при  $T \leq 750$   $^{\circ}\text{C}$  не влияет на структуру алмазных наночастиц порошка марки УДА-СП. При более высоких температурах отжига на поверхности частиц начинается активное образование аморфного  $\text{sp}^2$ -связанного углерода. При  $T=1050$   $^{\circ}\text{C}$  наблюдается полная графитизация поверхности УДА. В температурном интервале 650–750  $^{\circ}\text{C}$  по данным ИК-спектроскопии на поверхности УДА наблюдается минимальное количество функциональных групп. Таким образом, с точки зрения очистки поверхности исследованного УДА путем термообработки в вакууме оптимальным представляется температурный интервал 700–750  $^{\circ}\text{C}$ .

**Список литературы:**

1. В.Ю. Долматов. Детонационные наноалмазы. Санкт-Петербург: НПО Профессионал, 2011. - 534 с.
2. А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль и др. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // ФТТ. -1997. - Т.39. - С.1125-1134.
3. V. Goncharov, G. Gusakov, M. Puzyrev, M. Samtsov. Pulsed laser deposition of diamond-like amorphous carbon films from different carbon targets // Publ. Astron. Obs. Belgrade (2010) N89. - Р.125-129.
4. J. Robertson. Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon // Phys. Rev. B (1996). - V. 53. - Р.16302-16305.