

# Алмазная фаза углерода в космосе и возможности её обнаружения спектроскопическими методами

А.А. Ширяев

*Возможность существования алмазной фазы углерода в космическом пространстве является темой многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. В статье представлено обсуждение основных механизмов формирования наноалмазов и результаты экспериментальных спектроскопических и структурных исследований нано- и микроалмазов из метеоритов. Проводится сравнение спектроскопических свойств алмазов разного размера. Инфракрасная спектроскопия позволяет идентифицировать C–H-группы на поверхности горячих наноалмазных зёрен. Обнаружение азотных дефектов в наноалмазах спектроскопическими методами крайне затруднительно. Показано, что люминесценция примесных дефектов, в частности, центра кремний–вакансия (SiV), реально присутствующего в метеоритных наноалмазах, открывает принципиальную возможность их обнаружения методами наблюдательной астрономии.*

**Ключевые слова:** алмаз, наноалмаз, метеорит, межзвёздная пыль

PACS numbers: 61.46.–w, 78.40.–q, 81.05.ug, 95.85.Jq

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.02.039656>

## Содержание

1. Введение (600).
  2. Алмазы в метеоритах (601).  
2.1. Микроалмазы. 2.2. Наноалмазы.
  3. Механизмы образования микро- и наноалмазов (604).  
3.1. Синтез при высоких статических  $PT$  параметрах. 3.2. Динамические  $PT$  параметры. 3.3. Осаждение из газовой фазы. 3.4. Синтез алмаза при взаимодействии  $sp^2$ -C с заряженными частицами и фотонами.
  4. Спектроскопические свойства наноалмаза (607).  
4.1. Инфракрасная спектроскопия. 4.2. Люминесценция наноалмазов.
  5. Спектроскопические данные по алмазам из метеоритов и астрофизические приложения (610).  
5.1. Инфракрасная спектроскопия. 5.2. Люминесценция.
  6. Возможные астрофизические источники наноалмазов (613).  
6.1. Сверхновые. 6.2. Углеродные звёзды. 6.3. Солнечная система.
  7. Заключение (615).
- Список литературы (615).

А.А. Ширяев

Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп. 31, корп. 4, 119071 Москва, Российская Федерация  
E-mail: a\_shiryaev@mail.ru

Статья поступила 9 июня 2023 г.,  
после доработки 21 февраля 2024 г.

## 1. Введение

Возможность образования алмазной фазы углерода в межзвёздной среде обсуждается на протяжении многих лет [1–4], однако на протяжении длительного времени эти работы носили довольно абстрактный характер. Ситуация изменилась в 1987 г., когда наноалмазы с размерами менее 10 нм были выделены из некоторых типов метеоритов в ходе поиска фазы-носителя изотопно-аномальных благородных газов [5]. Одной из удивительных особенностей таких наноалмазов является необычный изотопный состав захваченных благородных газов, свидетельствующий о том, что по крайней мере часть зёрен могла быть образована в процессе взрыва сверхновых звёзд типа I [6] или II [5]. Наноалмазы оказались первой доступной для непосредственного лабораторного исследования твёрдой фазой досолнечного происхождения, причём весьма распространённой [7]. Результаты исследований изотопных и физических характеристик метеоритных наноалмазов обсуждаются в многочисленных обзорах, основное внимание в которых уделяется рассмотрению нуклеосинтетических процессов, ответственных за изотопные аномалии благородных газов, имплантированных в наноалмазные зёрна [7–12].

Спектроскопические исследования позволили предположить присутствие наноалмазов в окрестностях ряда астрономических объектов, например, звёзд Хербига [13]. Астрофизические работы спектроскопической направленности нередко опираются на лабораторные исследования синтетических алмазов, которые, в свою очередь, заметно отличны по многим свойствам от зёрен, выде-

ленных из метеоритов. Алмазная фаза углерода в метеоритном веществе представлена зёрнами очень разного размера — от единиц нанометров до сотен микрон. Механизм и условия их образования могут быть принципиально различными, что, в совокупности с размерными эффектами, очень сильно отражается на спектроскопических свойствах. Целью настоящего обзора является обсуждение основных свойств и спектральных характеристик реальных метеоритных нано- и микроалмазов, а также известных механизмов синтеза наноалмазов и их потенциальная осуществимость в астрофизических процессах. Для целей данного обзора целесообразно называть алмазы с размерами зёрен менее десятков нанометров *наноалмазами* (или *зёрнами*), а алмазы размером от сотен нанометров до микрон — *микроалмазами*. Под "*макроалмазами*" мы будем подразумевать более крупные кристаллы, спектры поглощения и люминесценции которых определяются именно дефектами решётки, а не вкладом поверхностных групп. В контексте этой работы под термином "размер" подразумевается именно физический размер самого алмазного зерна, а не слагающих кристаллитов.

## 2. Алмазы в метеоритах

Доступные для непосредственного исследования в лаборатории алмазы из метеоритов можно разделить на два класса, существенно различающихся по размерам, свойствам, и, по всей видимости, механизму формирования: *микро-* и *наноалмазы*. Линии поглощения и эмиссии примесных и собственных дефектов в алмазной решётке и функциональных групп на поверхности наноалмазных зёрен дают принципиальную возможность обнаружения этой фазы углерода в окрестностях астрофизических объектов. В данном разделе обсуждаются основные особенности структуры и примесного состава алмазов из метеоритов.

### 2.1. Микроалмазы

С точки зрения особенностей структуры и примесного состава микроалмазы метеоритов имеют много общего с материалом, получаемым в лабораторных и промышленных условиях. Хотя на настоящий момент нет работ, сообщающих об обнаружении микроалмазов при астрономических наблюдениях, на их примере мы обсуждаем ряд важных спектроскопических особенностей алмаза.

Впервые алмазы внеземного происхождения были обнаружены в метеорите Новый Урей в конце XIX в. [14]. По названию места падения данный класс метеоритов назван уреилитами. Значительный процент уреилитов содержит алмазные зёрна, достигающие десятков микрон в размерах; в подавляющем большинстве случаев алмазы находятся в тесном сростании с графитоподобным ( $sp^2$ ) углеродом [15]. Несмотря на сравнительно большую физическую величину таких алмазов, данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о том, что слагающие кристаллиты (области когерентного рассеяния) преимущественно наноразмерные, хотя недавно обнаружены и микронные монокристаллы [16]. Происхождение алмазов в уреилитах остаётся дискуссионным, но наиболее обоснованной является гипотеза об их формировании в процессе ударной трансформации  $sp^2$ -гибридизованного углерода в родительских телах уреилитов. На это указывают как текстурные соотношения гра-

фит – алмаз [17–21], так и спектроскопические исследования примесей [22]. В алмазах из уреилитов также обнаружены промежуточные между графитом и алмазом формы углерода (диафит) [23]. Подобные переходные формы также синтезированы при высоких статических давлениях (градиа) [24].

В энстатитовом хондрите Abee [25] и в хондрите Acfer 182 [26] обнаружены алмазы с очень широким распределением по размерам, от нанометров до одного микрона. Изотопный состав углерода, примесей азота и благородных газов сильно отличается как от уреилитовых алмазов, так и от наноалмазов досолнечного происхождения, что затрудняет реконструкцию условий их образования. Особенности матрицы метеорита Abee [27] в большей степени согласуются с предположением о формировании алмазов в ходе ударного преобразования  $sp^2$ -гибридизованного углерода в солнечной небуле, чем с осаждением алмаза из газовой фазы. В пользу именно ударного процесса свидетельствует пластинчатая морфология крупных зёрен, сходная с алмазами ударного происхождения (импактными) из крупных кратеров на Земле, образованными в ходе прямого перехода графит – алмаз [28].

### 2.2. Наноалмазы

**2.2.1. Физические свойства.** Поиск фазы-носителя изотопно-аномальных благородных газов в метеоритах привёл к обнаружению наноалмазов в хондритах, подвергавшихся незначительному термальному метаморфизму (так называемые "примитивные" хондриты) [5]. Было показано, что именно наноалмазы (в ранних работах эта фаза часто обозначается как Cδ) являются основными носителями благородных газов.

Согласно прямым подсчётам на электронно-микроскопических изображениях, размер наноалмазных зёрен лежит в пределах от  $\sim 1$  до 10 нм с медианным диаметром 2,6–2,8 нм [8, 29, 30]. Распределение зёрен по размерам подчиняется лог-нормальному распределению, что согласуется с ростовой моделью их образования [31, 32]. Хотя диаметр наноалмазов из разных метеоритов совпадает с точностью до  $\pm 10\%$ , количество самых мелких зёрен ( $< 1,5$  нм) меньше в метеоритах, претерпевших более высокую степень термального метаморфизма [29]. Анализ изображений самых мелких зёрен технически труден и можно было бы ожидать недооценку доли таких алмазов, однако изучение распределения наноалмазных зёрен по массам, полученное методом МАЛДИ (*матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация*), дало согласующиеся с электронно-микроскопическими данными результаты [33, 34]. Различия между метеоритами, по всей видимости, объясняются более быстрым разрушением (окислением) мелких зёрен при метаморфизме.

Хотя отдельные наноалмазные зёрна можно обнаружить непосредственно в метеоритном веществе [35], из-за исключительной трудоёмкости такого поиска подавляющее большинство исследований проводится на материале, выделенном из метеоритов посредством многоступенчатой обработки горячими кислотами при повышенных температурах [36] и/или в микроволновом реакторе [37]. Непосредственными исследованиями как методами спектроскопии потерь энергии электронов (EELS), так и рентгеновского поглощения (NEXAFS) показано, что на поверхности зёрен метеоритных наноалмазов всегда присутствует углерод со смешанной ( $sp^{2+x}$ ) степенью гибри-

дизайна, указывая на частичную графитизацию [38–40]. Зёрна, обнаруженные непосредственно в матрице метеоритов, также нередко погружены в графитоподобный углерод [35, 38, 39]. Природа этой оболочки остаётся неясной: она может быть генетически связана с образованием наноалмаза, но может и отражать процесс частичного разрушения алмаза при метаморфизме метеоритного вещества. Макроскопический алмаз устойчив к воздействию кислот, однако при термальном метаморфизме метеорита, как и при выделении наноалмаза, возможна частичная графитизация поверхности нанозёрен, а самые мелкие или дефектные наночастицы могут разрушаться.

В литературе нередко можно встретить утверждение о том, что плотность метеоритных наноалмазов составляет  $\sim 2,3–2,5 \text{ г см}^{-3}$ . Данное значение заимствовано из пионерских работ [5, 8], однако полностью игнорируется тот факт, что оно получено в ходе центрифугирования в жидкости наноалмазных зёрен, покрытых большим количеством неалмазного углерода (последнее, кстати, явно указано в исходных работах). Таким образом, это значение имеет только косвенное отношение к самим наноалмазам. На самом деле их плотность близка к плотности для макроалмаза, т.е.  $3,51 \text{ г см}^{-3}$ , что следует из совпадения кристаллографических параметров.

Самым тщательным исследованием метеоритных наноалмазов методом просвечивающей электронной микроскопии является работа [29], где проведено сравнение морфологических особенностей и деталей внутренней структуры наноалмазов из метеоритов Алленде и Мерчисон с синтетическими наноалмазами. В качестве синтетических наноалмазов были выбраны алмазы детонационного синтеза и наноалмазы, синтезированные из газовой фазы (CVD — Chemical Vapour Deposition). Сравнение распространённости таких структурных особенностей, как частота встречаемости двойников разного типа, дислокаций и ошибок упаковки и связанных с ними гексагональных политипов алмаза (лонсдейлит и другие), позволило сделать важный вывод о том, что метеоритные наноалмазы из исследованных метеоритов существенно ближе по своим структурным особенностям к алмазам, синтезированным из газовой фазы, а не к детонационным. Необходимо обратить внимание на принципиальную особенность изученных в данной работе синтетических алмазов. Они были получены в ходе экспериментов, направленных на изучение возможности гомогенной нуклеации алмаза [41]. Условия таких экспериментов очень сильно отличаются от условий синтеза алмазных плёнок высокого качества из газовой фазы (см. раздел 3.3). Хотя с формальной точки зрения исследованные образцы действительно получены методом осаждения из газовой фазы, распространять на них параметры технологических процессов абсолютно некорректно. Отметим также, что работа [29] проводилась на валовом образце из двух метеоритов, который с очень большой вероятностью является смесью наноалмазов разных популяций (см. раздел 2.2.2). Не исключено, что систематическое изучение зёрен с контрастным изотопным составом может выявить различия в механизмах формирования разных популяций.

**2.2.2. Изотопный и примесный состав.** Валовый изотопный состав углерода метеоритных наноалмазов типичен для объектов Солнечной системы [8, 10–12]. Возможные

изменения отношения  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  по сечению наноалмазных зёрен могли бы дать информацию о процессах образования: согласно модели [42], обогащение ядерной части зёрен изотопом  $^{12}\text{C}$ , а периферийных слоёв  $^{13}\text{C}$  указывает на вклад углерода из He-оболочки сверхновой. Отметим, впрочем, что ядерная часть наноалмазных зёрен может быть обогащена лёгким изотопом  $^{12}\text{C}$  и в случае равновесного фракционирования изотопов [43]. К сожалению, малый размер делает практически невозможным изучение изотопного состава углерода отдельных наночастиц. Поскольку среднее зерно содержит  $\sim 1000$  атомов, даже случайные флуктуации количества атомов  $^{13}\text{C}$  в конкретной частице (распространённость данного изотопа  $\sim 1,1\%$ ) приводят к значительным погрешностям, что затрудняет, например, интерпретацию данных атомно-зондового анализа [44] и не позволяет сделать однозначные выводы о существовании изотопных градиентов в индивидуальных зёрнах.

Концентрация азота в наноалмазах достигает 1–4 ат. % [45]; его изотопный состав характеризуется обогащением лёгким изотопом ( $^{14}\text{N}$ ) относительно земной атмосферы. Однако азот атмосферы Юпитера и солнечного ветра, по всей видимости, также изотопно-лёгкий. Хотя изотопный состав азота разных размерных фракций наноалмаза несколько различается, это не позволяет сделать уверенных выводов об астрофизическом источнике.

Ионная имплантация углерода и азота может искажать изотопный состав сформированных наноалмазов [12]. В то же самое время для внесения значительных изменений необходимо внедрение десятков ионов углерода и/или нескольких ионов азота в единичное зерно. В свою очередь, наведённые радиационные дефекты могут привести к аморфизации зерна. Корректно учесть возможный вклад процессов имплантации в изотопный состав углерода (и азота) наноалмазов вряд ли возможно.

Основная информация о примесных элементах в метеоритных наноалмазах получена масс-спектрометрическими методами. Исключительная чувствительность этих методик неизбежно приводит к обсуждению влияния возможных посторонних примесей, попавших в исследуемое вещество при его выделении из метеорита. Таким образом, основное внимание уделяется элементам, изотопный состав которых отличается от наблюдаемого в Солнечной системе, что позволяет исключить заражение пробы; другие возможные примесные элементы, как правило, не обсуждаются.

Важной примесью в метеоритных наноалмазах является водород. Его концентрация в валовом образце достигает 20–40 ат. % [46], однако очевидно, что основная доля содержится на поверхности зёрен, а не в решётке. Поверхностные водород-содержащие функциональные группы обсуждаются в разделе 5.1. Водород, несомненно, присутствует и в решётке как синтетических [47], так и метеоритных наноалмазов [48], что подтверждается обнаружением в спектрах электронного парамагнитного резонанса дефекта H1, включающего протон. Для метеоритных наноалмазов расстояние между соседними протонами в дефектах H1 составляет  $\sim 4,6$  нм. С учётом того что медианный размер зёрен  $\sim 2,6–2,8$  нм, указанное значение можно интерпретировать или как присутствие H1 дефектов только в относительно крупных зёрнах, или как существование зёрен, не содержащих таких центров [48].

Для водорода метеоритных наноалмазов характерно обогащение дейтерием. Методом вторично-ионной масс-спектрометрии получены значения  $\delta D_{\text{SMOW}} = 180 \pm 11,2$  и  $283,7 \pm 51,4\%$  [46], причём полученные величины заведомо являются консервативными из-за изотопного обмена в процессе выделения алмаза. Это свидетельствует о возможности сохранения части исходных поверхностных H-содержащих групп. С учётом того что в метеоритных наноалмазах присутствует парамагнитный водород-содержащий дефект H1, определённое отношение D/H может включать вклад и структурного, а не только поверхностного водорода.

Как упоминалось выше, наноалмазы в метеоритах были обнаружены в процессе поиска фазы-носителя благородных газов. Наиболее вероятным механизмом введения в решётку алмаза столь крупных ионов, как благородные газы, является ионная имплантация в уже существующие зёрна [8]. Изучение кинетики выделения благородных газов при ступенчатом нагреве наноалмазов позволило выделить несколько компонент, различающихся изотопным составом и температурой выделения при ступенчатом пиролизе [49]. Для тяжёлых благородных газов (Ar, Kr, Xe) наблюдается бимодальность кривой газовой выделения, а для лёгких (He, Ne) уверенно регистрируется только один максимум. Компонента P3 при пиролизе выделяется при низких температурах (между 200–900 °C с максимумом 450–550 °C), образуя первый пик газовой выделения. Изотопный состав благородных газов P3 компоненты близок, но не идентичен основному резервуару этих элементов в Солнечной системе — Q-компоненте. При более высоких температурах (1100–1600 °C с максимумом 1300–1450 °C) выделяется изотопно-аномальная компонента HL (второй пик газовой выделения), при ещё более высоких — компонента P6, концентрация и изотопный состав которой недостаточно хорошо определены.

Особое внимание привлекает ксенон Xe-HL ("heavy and light"), который характеризуется обогащением одновременно самыми лёгкими ("light" (L) компонента,  $^{124,126}\text{Xe}$ ) и тяжёлыми ("heavy" (H),  $^{134,136}\text{Xe}$ ) изотопами относительно  $^{130}\text{Xe}$  после нормировки на содержание благородных газов в Q-компоненте. "Тяжёлая" нейтронно-избыточная изотопная составляющая возникает только в g-процессе нуклеосинтеза, лёгкие изотопы возникают в ходе p-процесса. Несмотря на многочисленные попытки, физически разделить носители L и H-Xe не удаётся, что свидетельствует о присутствии обеих составляющих в одной и той же популяции наноалмазов. Хотя состав Xe-HL несколько отличается от предсказаний нуклеосинтетических моделей и требует привлечения не идентифицированных на современный момент дополнительных процессов разделения родительских изотопов (см. обсуждение в [11, 12, 44]), обогащение g-изотопами обычно интерпретируется как указание на генетическую связь между наноалмазами и взрывами сверхновых звёзд типов I [6] или II [5]. С разной степенью достоверности изотопные аномалии наблюдаются как для других благородных газов (Kr, Ne, Ar [49]), так и ещё для некоторых химических элементов (Ba и Sr [50], Te и Pd [49], Pt [37, 52]), присутствующих в самих метеоритных наноалмазах или тесно связанных с соответствующей фракцией метеоритного вещества. Однако их масштаб уступает наблюдаемому для Xe, что, как и меньшее количество изотопов, ограничивает возможность идентификации возможного астрофизического источника.

Низкую температуру выделения P3 компоненты иногда объясняют, описывая его как поверхностно-связанную составляющую (физическая сорбция или захват в поверхностном  $\text{sp}^{2+x}$ -гибризованном слое) [49, 53]; высокотемпературный пик (Xe-HL) уверенно связывается с процессом ионной имплантации. Однако такая интерпретация кривой выделения Xe и других тяжёлых благородных газов не является единственной. Эксперименты по ионной имплантации позволили воспроизвести основные особенности кривых газовой выделения (бимодальность для Ar, Kr и Xe и один максимум для лёгких благородных газов) даже при имплантации моноэнергетических ионов [54]. Квантово-химическое моделирование позволило предложить объяснение наблюдаемой кинетики: показано, что температура потери имплантированного иона из зерна наноалмаза сильно зависит от атомной конфигурации иона в конкретном зерне [55]. Ионы Xe, расположенные возле грани куба {100}, покидают зерно при низких температурах, а ионы в глубине зерна или около граней октаэдра {111} при нагреве характеризуются двумя максимумами выделения при разных температурах. В то же время высокая подвижность имплантированных ионов гелия в алмазной решётке приводит к появлению единственного максимума потерь, что и наблюдается в экспериментах [49].

Отсутствие вклада изотопно-аномального Xe-HL в низкотемпературный пик газовой выделения свидетельствует о том, что наноалмазы-носители данной компоненты подвергались отжигу до момента захвата метеоритом [49]. Так как даже моноэнергетическая имплантация приводит к бимодальности газовой выделения, следует рассмотреть возможность вклада газов P3 компоненты и в высокотемпературный пик [49]. В таком случае необходим пересмотр изотопного состава HL-компоненты, что на самом деле приводит к лучшему согласию с нуклеосинтетическими моделями [12].

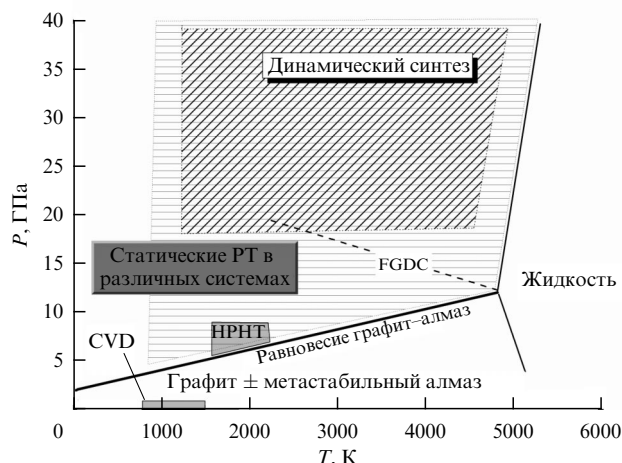
На основании существенных отклонений (аномалий) изотопного состава кислорода и благородных газов был сделан вывод о присутствии в метеоритах довольно широкого спектра фаз досолнечного происхождения (SiC, TiC, графит, ряд оксидов), генетически связанных с новыми звёздами, звёздами AGB и рядом других астрофизических источников [7]. Идентификация досолнечных зёрен осуществляется на основе изотопных аномалий, и нельзя исключить, что реальное число таких зёрен гораздо выше, но их изотопный состав близок к типичному для вещества Солнечной системы. Концентрация наноалмаза в некоторых хондритах достигает 1500 вес. ppm (parts per million — части на миллион), что составляет значимую часть общего углерода метеоритов. Если игнорировать возможность "отрицательного отбора" досолнечных зёрен (в любом случае пока нет возможности оценить такой эффект), мы приходим к выводу о том, что именно наноалмазы являются самыми распространёнными частицами досолнечного происхождения среди доступных для непосредственного исследования материалов. При этом ни одна из известных фаз досолнечного происхождения (SiC, графит, ряд оксидов) не содержит HL-компоненты благородных газов [7, 12]. Таким образом, возникает (кажущееся) противоречие: самая распространённая (досолнечная) фаза возникла (или тесно связана) в ходе процесса (возможно, взрыва сверхновой), который не находит отражения в других материалах.

Концентрация благородных газов в метеоритных наноалмазах является относительно высокой по сравнению с подавляющим большинством других минеральных фаз, но в абсолютных цифрах она мала. Концентрация гелия, самого распространённого элемента указанной группы, не превышает одного иона на десять зёрен, а один ион Хе приходится примерно на миллион наноалмазных зёрен [47] (более корректный расчёт должен опираться на распределение зёрен по размерам, чему препятствует множество неизвестных параметров). Масс-спектрометрические исследования изотопного состава углерода и азота и содержания азота свидетельствуют в пользу гипотезы о существовании нескольких популяций наноалмазов, различающихся как распределением по размерам, так и концентрацией и составом примесей, что указывает на различия в астрофизических источниках [12, 56]. Данные по кинетике выделения азота и благородных газов при ступенчатом окислении и пиролизе, а также анализ различающихся по размерам фракций наноалмаза позволяют предположить, что содержащие Хе-НЛ зёрна существенно обеднены примесью азота по сравнению с наноалмазами с Хе-РЗ; кроме того, наноалмазы с Хе-РЗ крупнее [12]. Более мелкие зёрна также характеризуются более тяжёлым изотопным составом углерода. Такое поведение указывает на разные условия (состав среды образования, энергии имплантации газов) образования популяций наноалмазов.

Таким образом, выделяемые из метеоритов наноалмазы, вероятно, представляют собой смесь нескольких популяций, возможно, различающихся средним размером зёрен и астрофизическим источником. При изучении одной из размерных фракций метеорита Борискино была выделена G-компонента, связанная со звёздами асимптотической ветви гигантов [56]. Если для наноалмазов с изотопно-аномальными благородными газами вполне вероятно генетическая связь со взрывами сверхновых, то для наноалмазов из кометных пылевых частиц [57], метеоритов Аbee [25] и Acfer 182 [26] и даже для доли, возможно значительной, наноалмазов из других хондритов вопрос о происхождении — досолнечном или уже в самой Солнечной системе — остаётся открытым.

### 3. Механизмы образования микро- и наноалмазов

Равновесная фазовая диаграмма углерода и области параметров синтеза алмаза различными методами схематично представлена на рис. 1. Ещё в 1980-х гг. были представлены термодинамические расчёты и экспериментальные исследования, показывающие возможность образования алмазных наночастиц ниже линии термодинамической стабильности алмаза, т.е. в метастабильных условиях [58–66]. Активно исследовался и вопрос о минимально возможном размере алмазных зёрен и их морфологии [67, 68]. Совокупность данных показывает, что алмазные зёрна сохраняют кристаллическую структуру до размеров  $\sim 1$  нм [69]. Однако стабильность зёрен с размерами менее 2–3 нм, их морфологические особенности, степень и тип реконструкции поверхности являются функцией не только размера наноалмаза, но и степени насыщенности поверхности зерна водородом (степени наводороживания). Для маленьких зёрен (менее 2–3 нм) энергетически выгодным является так называемый *buckydiamond*, т.е. алмазное ядро с реконструированной оболочкой, напо-



**Рис. 1.** Схематичная фазовая диаграмма углерода и границы синтеза алмаза различными методами (адаптировано из [73, 74]). FGDC — линия твердотельного перехода графит → алмаз за времена менее 1 мс (Fast Graphite–Diamond Conversion); HPHT — область промышленного синтеза при статических *PT*-параметрах.

минающей фуллерен. Однако для более крупных зёрен энергетически выгодной становится реконструкция поверхности и (частичное) наводороживание, например, с образованием островков с  $sp^{2+x}$  гибридизацией [68–70]. Подобные островки (*carbon dots*), в частности, вероятно, ответственны за ряд фотолюминесцентных особенностей наноалмазов [71]. Доля атомов углерода с  $sp^{2+x}$  гибридизацией может достигать 25–40 % в зависимости от морфологии наноалмазного зерна. Прямые измерения, подкреплённые квантово-химическими расчётами, продемонстрировали зависимость кривизны граней наноалмазных зёрен от размера: для частиц менее 1 нм в диаметре геометрическая кривизна достигает  $1,5 \text{ нм}^{-1}$ , поверхности становятся не гладкими, а выпуклыми [72].

Известно несколько основных способов получения алмазов различных размеров, схематично изображённых на рис. 1: 1) синтез при высоких статических давлениях и высоких температурах (HPHT — High Pressure–High Temperature); 2) синтез при высоких динамических давлениях (ударные волны); 3) синтез из газовой фазы и/или плазмы (CVD/PVD — Chemical/Physical Vapour Deposition); 4) трансформация  $sp^2$ -углерода в алмаз при облучении.

#### 3.1. Синтез при высоких статических *PT* параметрах

Синтез при высоких статических параметрах (HPHT) является хорошо отработанным технологическим процессом, позволяющим получать алмазы с размерами от нанометров до нескольких сантиметров (масса более 20 граммов). *PT* условия таких процессов занимают очень широкую область параметров и зависят от используемой ростовой среды (см. рис. 1); как правило, используется давление выше  $\sim 4\text{--}5$  ГПа и температуры выше  $\sim 900$  °С, прямой переход графит–алмаз требует параметров от  $\sim 12$  ГПа/ $\sim 1800$  °С. Отметим, что в некоторых средах нуклеация (но не рост!) наноалмазов наблюдается и при более низких термодинамических параметрах: от 420 °С при давлении 5,5 ГПа [70]. В целом, чем ниже термодинамические параметры эксперимента, тем больше становится индукционный период, необходимый для роста алмаза. Природные алмазы земного происхождения, за весьма редким исключением, также форми-

руются при высоких  $PT$ -параметрах, хотя ростовая среда и конкретные термодинамические параметры отличаются от таковых в технологических процессах [74]. Высокие статические  $PT$  условия иногда рассматриваются как механизм образования алмазов в уреилитах [75], однако детальное рассмотрение структуры и дефектов в таких образцах свидетельствует о малой вероятности реализации данного предположения: синтез в ударных волнах при соударении родительских тел метеоритов объясняет большинство особенностей уреилитовых алмазов [15–22].

### 3.2. Динамические $PT$ параметры

Ударное воздействие рассматривалось также для объяснения возникновения наноалмазных частиц в межзвёздной пыли. Согласно ряду моделей, необходимые  $PT$ -параметры достигались при соударении углеродных пылинок [76, 77]. Хотя полностью исключать возможность такого процесса нецелесообразно (см. ниже), данный механизм вряд ли способен объяснить происхождение значительного количества наноалмазов по комплексу причин. Давление, необходимое для перехода  $sp^2$ -гибридизованного углерода в алмаз, как и степень трансформации, сильно зависят от структурного состояния углеродного прекурсора, его плотности и ориентации графеновых слоёв относительно направления ударной волны. Трансформация начинается при  $\sim 18$  ГПа и заканчивается при давлениях  $\sim 33$  ГПа [78, 79]. Если в совершенном графите, по всей видимости, происходит мартенситный переход, то в разупорядоченном углероде значительную роль могут играть и диффузионные процессы. Именно эти обстоятельства объясняют тесное соседство (на масштабе вплоть до нанометров) алмазной и графитоподобной форм углерода и присутствие переходных форм (диафит/градиа) в импактных алмазах астроблем и уреилитов [23]. В алмазах динамического синтеза, полученных при прямом переходе из  $sp^2$ -гибридизованного углерода, как и в наноалмазах детонационного синтеза, всегда присутствует значительное количество дефектов упаковки, гексагональных политипов алмаза и дислокаций (например, [80]). В то же время количество их дефектов в реальных наноалмазах из метеоритов мало [29]. После дробления распределение частиц по размерам описывается степенным законом, однако для метеоритных наноалмазов оно соответствует лог-нормальному распределению.

Другим важным аспектом динамического синтеза алмаза является требование быстрого охлаждения сформированных зёрен при падении давления для предотвращения графитизации. При синтезе нано- и микроалмазов динамическими методами всегда используются различные способы охлаждения взрывной камеры, что позволяет сохранить значительную долю алмазной фазы углерода (например, [79, 81]). В частности, для детонационного синтеза наноалмаза из смеси ТНТ и гексогена в пропорции 40/60 определены следующие зависимости: без охлаждения камеры выход наноалмазов составляет 0,6–3,2 масс. % от исходного взрывчатого вещества, а при использовании достаточной массы льда для охлаждения выход наноалмаза достигает 10,5 масс. %; доля наноалмаза в продуктах взрыва (шихта) также увеличивается с 20–40 до 55–75 масс. % [81]. На выход наноалмаза также сильно влияет плотность исходного материала: избыточная пористость приводит к резкому ло-

кальному росту температуры и графитизации. В случае прямого синтеза алмаза при столкновении индивидуальных углеродных зёрен в свободном пространстве единственным механизмом резкого снижения температуры являются радиационные потери. Возможность охлаждения алмазных наночастиц от  $\geq 2000^\circ\text{C}$  (прямой переход графит–алмаз) до менее  $600^\circ\text{C}$  на масштабах миллисекунд, что необходимо для сохранения именно алмазной фазы, требует проведения детальных расчётов. По всей видимости, при столкновении углеродных частиц будет преобладать процесс разрушения пылинок, а не образование новых высокобарических фаз. Однако синтез наноалмаза, по всей видимости, возможен в некотором аналоге ударного процесса. В работе [82] методом молекулярной динамики была обнаружена принципиальная возможность образования наноалмазных зёрен при столкновении луковичных форм углерода (carbon onions) с твёрдым препятствием. Данный процесс возможен только в узком диапазоне энергий ( $\sim 1,5$ – $2$  эВ на 1 атом, т.е. при скоростях  $\sim 5$  км  $\text{с}^{-1}$ ), также требуется достаточно высокая плотность мишени. При больших энергиях алмаз может возникать на очень короткие промежутки времени, однако избыточная кинетическая энергия приводит к плавлению (разрушению). Эффективность процесса образования наноалмаза зависит, в частности, от расположения атомов углерода в соседних слоях луковичной частицы. Указанные обстоятельства ограничивают масштабы применимости этого механизма.

### 3.3. Осаждение из газовой фазы

Метод осаждения из газовой фазы (Chemical vapour deposition — CVD) впервые применён для получения алмазных плёнок в 1950-х гг. [83]. В настоящее время данный метод широко используется для получения нано-, поли-, и монокристаллических алмазных плёнок [84–87] и обладает высокой гибкостью как с точки зрения возможности использования различных молекул в качестве источника углерода, так и с точки зрения механизма активации (плазма или термическая ионизация). Некоторые из задействованных на практике подходов скорее ближе к процессам Physical Vapour Deposition (PVD), т.е. осаждения (алмазных) плёнок с помощью ионных пучков [61, 64] или пересыщенного углеродом пара (см., например, [88] и многие другие).

Газофазный синтез алмаза обычно проводится в смеси нескольких процентов газообразных углеводородов (например,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) в водородной или водород-кислородной атмосфере при температуре нагревателя (или плазмы)  $2000$ – $3000^\circ\text{C}$  и выше; зарождение и рост алмаза происходит на подложке с температурой  $700$ – $1000^\circ\text{C}$  [83–87]. Газообразные прекурсоры активируются посредством электронного удара (рост в плазме) или за счёт нагрева. Реакции между атомарным водородом и молекулами углеводородов приводят к формированию углеродных радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и ряда других, при осаждении которых на подложку происходит формирование алмаза. Принципиально важную роль играют атомарный водород или кислород. Их роль состоит в разрушении длинноцепочечных углеродных молекул в газовой фазе, насыщении оборванных связей алмазных поверхностей, что препятствует реконструкции поверхности и графитизации, а также селективному удалению отложений  $sp^2$ -гибридизованного углерода (алмаз травится медленнее).

На основании сравнения количества и типов протяжённых дефектов (ошибки упаковки, дислокации и т.п.) в уже упоминавшейся классической работе [29] был сделан вывод о том, что наибольшее сходство наблюдается между метеоритными и дисперсными наноалмазами, полученными методом CVD. Именно осаждение из газовой фазы является наиболее часто обсуждаемым механизмом формирования метеоритных наноалмазов. CVD-механизм также привлекался для объяснения ряда аспектов изотопного состава примесных элементов в уреилитовых алмазах [89, 90], однако структурные и текстурные особенности таких алмазов плохо согласуются с данным сценарием.

К сожалению, в астрофизической литературе результаты работы [29] нередко интерпретируются весьма произвольно и без учёта принципиальных деталей. Газофазный синтез алмазного материала для материаловедческих приложений осуществляется в довольно узком диапазоне составов на треугольнике C–O–H [91, 92]. В большом количестве работ астрофизической направленности принимается, что образование алмаза возможно исключительно в пределах данной области, что накладывает значительные ограничения на возможные модели их формирования. Такое мнение ошибочно: соответствующая диаграмма построена для *роста* алмазных плёнок высокого качества на кристаллической подложке, при этом хорошо известно, что *нуклеация* алмаза возможна в весьма широком диапазоне параметров. В качестве иллюстрации разницы между ростом и нуклеацией можно рассматривать осаждение микронных зёрен алмаза при лазерной абляции в атмосфере чистого кислорода на сапфировую подложку [93] или осаждение алмазных кристаллитов из продуктов испарения графитовых стержней в атмосфере инертных газов без доступа водорода [94]. Таким образом, использование столь ограниченной части C–O–H диаграммы для астрофизических моделей алмазообразования нецелесообразно.

Напомним также, что в работе [29] рассматривались не обычные алмазные плёнки, а нано- и микроалмазы, полученные при исследовании возможности гомогенного синтеза алмаза при разложении хлорсодержащих углеводородов в плазменном разряде или при термическом воздействии [41]. Условия экспериментов по гомогенной нуклеации алмаза очень сильно отличаются от стационарного роста качественных CVD-плёнок. В этих работах углеводороды (например, ацетилен) облучаются лучом CO<sub>2</sub> лазера или используется микроволновой реактор. В первых работах образование алмаза отмечалось только при закалке продуктов лазерного пиролиза газообразных или жидких углеводородов впрыском воды или расширением газа после прохождения сопла; в других случаях продуктом пиролиза являлась сажа [95]. Исследования гомогенного зарождения алмаза проводились в широком диапазоне давлений (30–90 мбар для Cl-органики [41], 500–1300 мбар для C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [96]) при температурах пламени 500–550 °C и в различных газовых атмосферах (азот, аргон, H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>). Показано, что фазовый состав, размер и чистота алмазов сильно зависят от деталей синтеза, однако для каждого эксперимента распределение алмазных частиц по размерам описывается лог-нормальным распределением. Размер получаемых алмазов лежит в пределах от единиц до сотен нанометров. Важным аспектом является неравновесность роста алмазов в подобных экспериментах и исключительно

высокие скорости роста (до 10<sup>6</sup> мкм с<sup>-1</sup>). Высокие скорости роста, по всей видимости, являются необходимым условием для встраивания в решётку наноалмаза значительных количеств примеси азота, типичных для метеоритных образцов (см. раздел 2.2.2). Примечательно, что наноалмазы эффективно образовывались только в экспериментах с коротким временем пребывания реагентов в пламени (2–62,5 мс); при продолжительной выдержке (160 мс) алмаз не образуется. Такой результат аналогичен представленному в работе [95]. Наиболее вероятным объяснением является графитизация сформированных алмазных зёрен из-за длительного пребывания в области высоких температур. Интересной особенностью экспериментов в присутствии силана является значительный выход SiC, что, вероятно, связано с повышением температуры до 700 °C и выше из-за большого коэффициента поглощения лазерного излучения молекулами SiH<sub>4</sub> [96]. Напомним, что выделенные из метеоритного вещества зёрна SiC являются одной из фаз досолнечного происхождения [7].

Подытоживая этот раздел, приходим к выводу, что, хотя газофазный синтез наноалмазов и может являться самым эффективным механизмом их образования в космическом пространстве, обсуждение возможных условий не должно строго ограничиваться параметрами, оптимальными для синтеза качественных CVD-алмазов ни в области составов, ни в области *PT*-параметров. Для сохранности газофазных наноалмазов важное значение имеет быстрое снижение температуры среды.

#### 3.4. Синтез алмаза при взаимодействии sp<sup>2</sup>-C с заряженными частицами и фотонами

Возможность превращения sp<sup>2</sup>-C в алмаз при облучении углеродного материала тяжёлыми ионами или другими ионизирующими частицами была обнаружена при изучении урансодержащих сланцев [97, 98]. Образование алмазной фазы было подтверждено в экспериментах по имплантации тяжёлых ионов в графит [99], облучении нагретых до 700–1100 °C углеродных луковичных структур и нанотрубок электронами [100] и ионами [101]. Выбивание атомов из исходных наночастиц приводит к сжатию внутренних слоёв, и в ряде случаев давление в центре луковичных структур становится достаточным для стабилизации алмаза.

В работе [102] облучение углеродного вещества метеоритов космическими лучами высоких энергий рассматривалось как механизм возникновения метеоритных наноалмазов. Однако данный процесс не может объяснить наблюдаемые высокие концентрации наноалмазов и изотопный состав имплантированных благородных газов.

Гипотеза о перестройке структуры углеродных частиц в наноалмазы в космическом пространстве при облучении углеродных наночастиц потоком высокоэнергичных фотонов и ионов от близко расположенной сверхновой в результате стохастического нагрева была предложена в работе [103]. Синтез небольшого количества наноалмазов при ультрафиолетовом (УФ) облучении аналога органического вещества молекулярных облаков экспериментально реализован [104]. Вещество облаков моделировалось смесью H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>, и CH<sub>4</sub> (4:2:2:1), осаждённых из газовой фазы на Al подложку при 12 К в вакуумной камере. Для облучения использовались Ag/Xe/D<sub>2</sub> эксимерные лампы, интегральный по-

ток  $\sim 10^{19}$  фотонов  $\text{см}^{-2}$ . Температура подложки при облучении 12 К; все исследования полученного материала проводились при комнатной температуре. Методом просвечивающей электронной микроскопии в аморфной матрице обнаружены кристаллические зёрна размерами  $\sim 1$  нм. Анализ межплоскостных расстояний ( $d$ ) выявил зёрна графита ( $d = 0,34$  нм) и сильно дефектного алмаза с  $d = 0,21$  нм (в идеале 2,06 нм), названного алмазным прекурсором. Также обнаружены кристаллиты с межплоскостными расстояниями между 0,21 и 0,34 нм, обозначенные как алмазоподобный углерод (DLC — Diamond-Like Carbon). В случае работы [104] этот термин нельзя считать корректным, так как по определению DLC — аморфное вещество, возможно с вкраплениями алмаза, а не кристалл с переменным межплоскостным расстоянием. Возможно, речь может идти о промежуточных формах типа диафита [23], но для обоснованных обсуждений необходимо проведение специальных исследований.

В то же время известно, что интенсивное УФ-облучение наноалмазов приводит к их графитизации [105]. Аналогично, графитизация и даже полное разрушение нано-зёрен при прохождении одиночных ионов достаточной энергии экспериментально обнаружена в работе [106] и объясняется перегревом наноалмаза из-за торможения иона [55, 106, 107]. Таким образом, хотя принципиальная возможность синтеза единичных наноалмазных зёрен при облучении органического вещества экспериментально доказана, эффективность такого процесса и, что немаловажно, выживание сформированных зёрен остаются дискуссионными.

#### 4. Спектроскопические свойства наноалмаза

Идентификация алмазной фазы при астрономических наблюдениях становится возможной при обнаружении характерных именно для этой фазы спектроскопических проявлений собственных и примесных дефектов в решётке алмаза или некоторых функциональных групп на поверхности нано-зёрен. Для макроалмазов основными методами изучения точечных дефектов является инфракрасная (ИК) спектроскопия поглощения и люминесценция. Известно несколько сотен спектроскопически активных дефектов, большинство из них связано с примесью

азота и/или вакансиями в алмазной решётке в различных конфигурациях. Среди других относительно распространённых примесей, входящих в решётку алмаза при росте, можно упомянуть бор, кремний, водород и никель; информация о спектральных проявлениях большинства известных на настоящее время дефектов представлена в справочниках [108, 109]. В данном обзоре мы коснёмся лишь тех дефектов и их спектральных проявлений, которые были обнаружены в микро- и наноалмазах из метеоритов и могут быть полезны для астрономических работ; остальные примеси и дефекты упоминаются вскользь.

##### 4.1. Инфракрасная спектроскопия

Для идеального алмаза ИК-поглощение в однофонной области запрещено правилами отбора [110]; характерные решёточные полосы проявляются в области двухфонного поглощения (рис. 2а). В спектрах объёмных наноалмазных материалов (например, нанокристаллических или импактных алмазов) отмечаются искажения формы полос двухфонного поглощения вследствие изменений в некоторых ветвях плотности состояний [47, 111, 112] (рис. 3). По всей видимости, причиной таких изменений является большое количество протяжённых дефектов (например, ошибок упаковки), однако детально этот вопрос не исследовался. В спектрах дисперсных или спечённых наноалмазов решёточное поглощение, как правило, не наблюдается [47].

Сопоставление данных масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии показывает, что для макроалмаза ИК-спектроскопия позволяет с удовлетворительной точностью оценить общее количество азота в решётке кристалла (например, [113]). Концентрация примеси азота в природных и синтетических макроалмазах обычно не превышает 1000 ат. ppm [114], иногда наблюдаются концентрации до 2000–3000 ат. ppm. Более высокие значения практически всегда связаны с азот-содержащими флюидными (газово-жидкими) микровключениями [115]. Рекордная концентрация решёточной примеси азота обнаружена в макроалмазах метаморфического происхождения из Канады [116], где отмечались значения до 9300 ppm ( $\sim 0,93$  ат. %). Хотя нет сомнений в высоких концентрациях примеси азота в этих микроалмазах, существенные расхождения в данных масс-спектрометрии и ИК-спект-

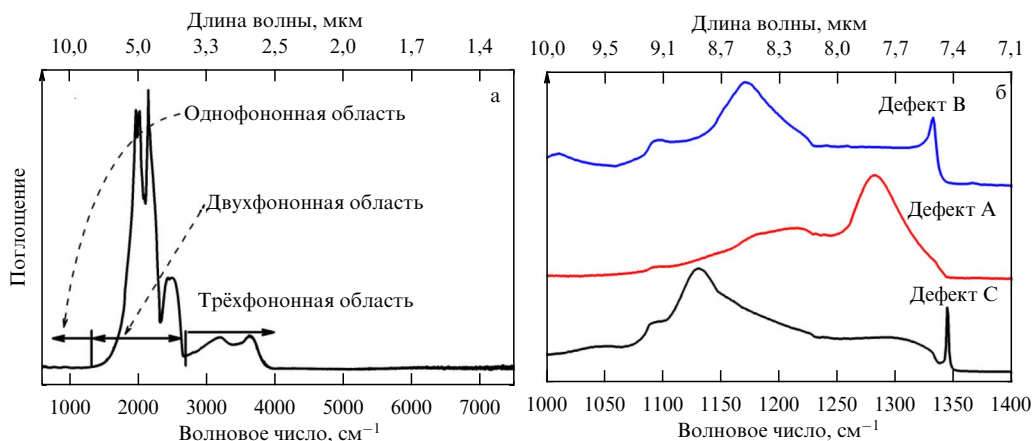
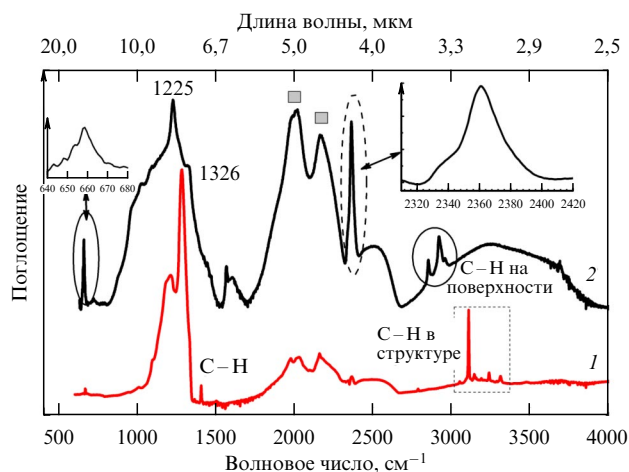


Рис. 2. Спектры поглощения макроалмаза в инфракрасной области. (а) Спектр безазотного алмаза (тип IIa). (б) Спектры основных азотных дефектов в макрокристаллах.





**Рис. 3.** Спектры инфракрасного поглощения природных макроалмазов. Кривая 1 — кристалл с высокой концентрацией азота в А-форме. Отмечены линии колебаний водорода в решётке (линии 1405, 3107  $\text{см}^{-1}$  и ряд сопутствующих). Кривая 2 — объёмный нанокристаллический алмаз импактного происхождения (якутит) [112]. Закрашенными квадратами отмечены искажения формы полосы двухфононного поглощения. В однофононной области наблюдается "треугольная" полоса, вероятно, связанная с протяжёнными дефектами (см. текст). Отмечены группы С–Н колебаний от поверхностных загрязнений. Во вставках показаны полосы поглощения твёрдого  $\text{CO}_2$  (фаза  $\text{CO}_2$ -I), находящегося во включениях.

роскопии, а также малый размер исследованных кристаллов [116] затрудняют количественный анализ азота в решётке. По данным масс-спектрометрии в метеоритных и в синтетических наноалмазах концентрация азота обычно находится в пределах 1–4 ат. % [25], т.е. заметно превышает значения для макроалмазов. Детальные исследования показали, что атомная конфигурация данной примеси в макро- и наноалмазах принципиально различаются. В макроалмазах азот преимущественно занимает замещающие положения в решётке (см. ниже), в ряде случаев образуя комплексы с вакансиями. В наноалмазах азот приурочен к протяжённым дефектам типа двойниковых границ и ошибок упаковки, и конфигурация азотных центров на атомном уровне имеет мало общего с наблюдаемой в макрокристаллах [40, 117]. Соответственно, проявления азотных дефектов в ИК и люминесцентных спектрах не имеют ничего общего со спектральными особенностями, хорошо известными для макроалмаза.

Принципиальным является и тот факт, что полосы ИК-поглощения всех азотных дефектов в алмазе характеризуются не отдельными максимумами, а довольно сложной спектральной формой (например, [118, 119], см. также рис. 2б). Таким образом, отнесение отдельных максимумов в ИК-спектрах поглощения наноалмазов к хорошо известным азотным комплексам является, в лучшем случае, неоднозначным. В реальности за приписываемые азотным дефектам полосы поглощения в спектрах метеоритных и большинства синтетических дисперсных наноалмазов ответственны поверхностные функциональные группы.

Согласно современным представлениям, основанным на изучении большого количества природных и синтетических алмазов, при росте макроалмаза азот преимущественно встраивается в решётку как одиноч-

ный замещающий атом [113, 119]. Такой парамагнитный дефект характеризуется несколькими полосами поглощения в однофононной области спектра и носит название "дефект" в спектроскопии ИК-поглощения; в терминологии, используемой в области электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), этот дефект обозначается P1. В синтетических наноалмазах одиночный замещающий атом азота наблюдается только в спектрах ЭПР и его концентрации малы (единицы ppm и менее) [47, 120].

Наличие ненасыщенной химической связи иона азота вносит значительные напряжения [121] в алмазную решётку; диффузия азота при отжиге алмаза приводит к образованию так называемого А-дефекта, представляющего собой пару соседних замещающих атомов азота и являющегося самым распространённым дефектом в природных макроалмазах. Возможность одновременного встраивания двух атомов азота в решётку растущего алмаза (например, молекулы  $\text{N}_2$ ) обсуждается на протяжении нескольких десятков лет и в редких случаях это, по всей видимости, происходит ([122] и ссылки в указанной работе), однако в подавляющем большинстве случаев данный дефект образуется только при достаточно продолжительном отжиге алмазов при высоких температурах, что необходимо для преодоления активационного барьера ( $\sim 4,5$  эВ) для диффузии примеси азота в алмазную решётку.

В ряде работ по ИК-спектроскопии синтетических и метеоритных наноалмазов полоса поглощения с максимумом 1282  $\text{см}^{-1}$  (7,8 мкм) интерпретируется как проявление именно такого центра. Хотя недавно были получены указания на то, что подобные дефекты могут присутствовать в наноалмазах, их относительная концентрация заведомо мала и подавляющая доля этой примеси присутствует в других формах. Отметим также, что предположение о существовании азотных пар в наноалмазах сделано на основе моделирования спектров рентгеновского поглощения и энергетических потерь электронов [123], однако расчётные спектры весьма сходны для довольно широкого ряда атомных конфигураций, что затрудняет уверенную идентификацию.

Более сложные комплексы азота — В-дефекты и так называемые плейтелетс (platelets) — пластинчатые выделения межузельных атомов углерода с примесью азота — имеют чёткие проявления в ИК-спектрах: максимумы поглощения 1175 (8,51 мкм) и 1364–1375  $\text{см}^{-1}$  (7,27–7,33 мкм) соответственно. Их возникновение в наноалмазах представляется невозможным вследствие необходимости преодоления ещё более высоких активационных барьеров ( $\sim 7$ –8 эВ) и того факта, что размер плейтелетс находится в диапазоне нескольких десятков нанометров, достигая в редких случаях единиц микрон, и превышает физический размер наноалмазных зёрен.

В алмазной решётке инфракрасное поглощение на рамановской частоте (1332  $\text{см}^{-1}$ , 7,507 мкм) запрещено из симметричных соображений, однако локальные искажения решётки точечными дефектами могут снимать запрет [124]. В связи с этим многие из решёточных дефектов в алмазе приводят к появлению поглощения на указанной частоте (например, А-, В-центры), однако только для некоторых дефектов появляется узкий пик. Кремний и переходные металлы, в первую очередь Ni и Co, присутствующие в некоторых макроалмазах (например, [125]), не имеют полос поглощения в ИК области и могут проявляться лишь косвенно, переводя часть примеси азота в

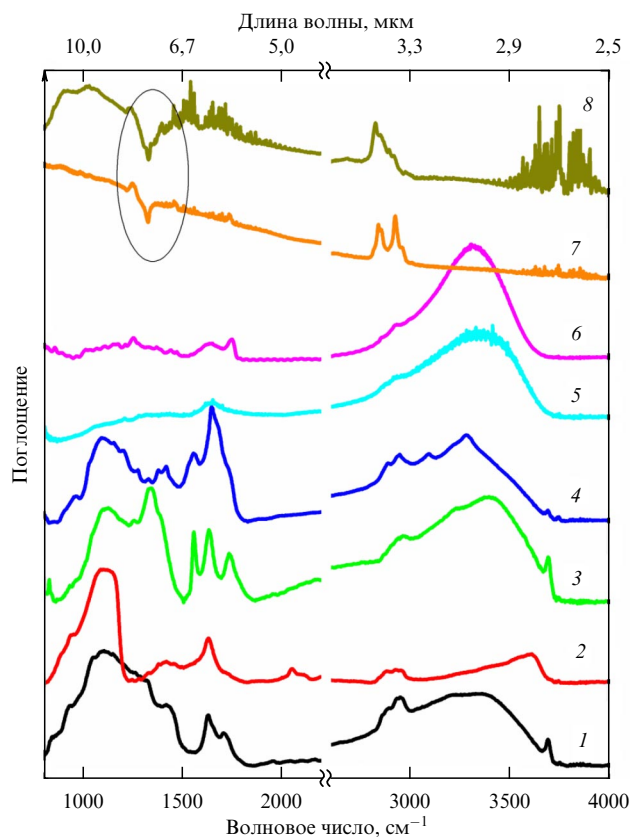


Рис. 4. Спектры инфракрасного поглощения наноалмазов (колебания атмосферного  $\text{CO}_2$  удалены). Поглощение собственно алмазной решётки в двухфононной области не наблюдается. Кривые 1–4 — дисперсные наноалмазы с различными функциональными группами на поверхности, полученные при термохимической обработке (окисление, восстановление и т.п. [131]). Кривые 5, 6 — объёмный нанокристаллический алмаз, полученный спеканием дисперсного порошка при высоких  $PT$ -параметрах [47]. Спектры однофононной области различаются в пределах одного образца из-за градиента  $PT$ -параметров при синтезе и газофазного транспорта в камере. Кривые 7, 8 — синтетические наноалмазы с наводороженной поверхностью, демонстрирующие "окно прозрачности" вблизи рамановской частоты алмаза (отмечена эллипсом), вызванным Фано-резонансом [132, 133]. Наклон фоновой линии также связан с резонансом.

положительно заряженное состояние (дефект  $\text{N}^+$ , обозначаемый как X-центр). Для дефекта  $\text{N}^+$  характерен узкий пик поглощения на рамановской частоте алмаза. Помимо центра  $\text{N}^+$ , на рамановской частоте поглощает [126], например, Y-центр, модель которого точно не установлена, что затрудняет однозначное отнесение данного пика к конкретному дефекту. Несмотря на потенциально возможное множество конфигураций примеси азота, в наноалмазных зёрнах поглощение на рамановской частоте или отсутствует, или маскируется поглощением поверхностными функциональными группами. Парадоксальным образом резонанс Фано приводит к появлению в спектрах пропускания некоторых наноалмазов "окна прозрачности" вблизи рамановской частоты (см. ниже).

Примесь бора в решётке алмаза приводит к появлению характеристических полос ИК-поглощения [113, 119], что позволяет рассчитать концентрацию бора, не скомпенсированного азотом. Как и в случае азота, соответствующие полосы поглощения в наноалмазах не наблюдаются, хотя легирование бором наночастиц, несомненно, возможно.

Среди химических примесей в решётке алмаза важную роль играет водород. Помимо хорошо известных линий  $3107\text{ см}^{-1}$  и  $1405\text{ см}^{-1}$  ( $3,218$  и  $7,117\text{ мкм}$ ) (рис. 3, кривая 1), вероятно, являющихся соответственно валентным и деформационным колебанием в комплексе  $\text{N}_3\text{NV}$  [127], в макроалмазах известно большое количество полос ИК-поглощения водородсодержащими дефектами [128]. В наноалмазах колебания решётчного водорода в инфракрасной области спектра не обнаружены, однако известны протон-содержащие дефекты, проявляющиеся в спектрах электронного парамагнитного резонанса [47, 48]. В то же время известно большое количество полос колебаний поверхностных H-содержащих функциональных групп (например, [129]), состав которых определяется термохимическими условиями выделения и/или обработки и может быть изменён в широких пределах (рис. 4) [130]. Колебания поверхностных функциональных групп являются наиболее важными спектральными особенностями как дисперсных синтетических, так и метеоритных наноалмазов [7, 48, 129–138].

Недавно было показано, что в инфракрасных спектрах поглощения наноалмазов с размерами от  $2,6$  до  $30\text{ нм}$  (возможно и для больших) могут возникать "окна прозрачности" в области  $1100\text{--}1460\text{ см}^{-1}$  ( $6,85\text{--}9,1\text{ мкм}$ ), самое интенсивное наблюдается в диапазоне  $1328\text{--}1332\text{ см}^{-1}$  ("рамановская" частота алмаза) (рис. 4, кривые 7, 8). Такая спектральная особенность связана с проявлением Фано-резонанса и указывает на существование проводящего слоя на поверхности наноалмазов. Однако конкретный механизм возникновения данного слоя — наводороженность поверхности [132] или присутствие трансполиацетиленовых фрагментов и специфическая реконструкция поверхности зёрен [133] — остаётся дискуссионным.

#### 4.2. Люминесценция наноалмазов

Для дисперсных наноалмазов типичной является широкополосная бесструктурная фотолюминесценция с максимумом  $5000\text{--}6000\text{ Å}$  (рис. 6, кривая 1). Данная полоса, вероятно, представляет собой собственную люминесценцию наноразмерных участков  $\text{sp}^2$ -гибридизованного углерода на поверхности алмазных зёрен; вариации формы, размера и структуры этих областей объясняют разброс спектральных характеристик [71]. Интенсивность этой полосы очень сильно и обратимо изменяется при нагреве, что связано с сорбцией/десорбцией поверхностной воды, влияющей на интенсивность безызлучательных процессов [139].

В макроскопических алмазах известно несколько сотен люминесцирующих дефектов как примесной природы, так и включающих собственные дефекты (вакансии и межузельные атомы), список которых непрерывно пополняется [108, 109, 113, 119]. Однако обоснованные структурные модели построены для сравнительно небольшого числа дефектов; в большинстве случаев в их состав входит примесь азота и/или переходных металлов (например, никеля). Также хорошо известен ряд люминесцирующих центров с элементами IV группы периодической таблицы. Одним из самых изученных является дефект кремний–вакансия ( $\text{SiV}$ ) [140], в последние годы показана возможность введения примесей германия, олова и свинца при росте алмаза [141, 142]. Ионная имплантация позволяет ввести в алмаз широкий ряд химических элементов, многие из которых образуют люми-

несцирующие дефекты после отжига радиационных повреждений [143, 144]. В контексте метеоритных алмазов интересно отметить, что имплантация ионов благородных газов также может приводить к появлению люминесцирующих центров примесного происхождения (например, [143–146]).

В наноразмерных зёрнах количество люминесцирующих точечных дефектов и их квантовый выход существенно сокращаются. Одним из наиболее хорошо изученных дефектов в алмазах различных размеров является комплекс азот–вакансия (NV) в нейтральном или отрицательно заряженном состоянии ( $NV^0/NV^-$ , где V — вакансия). Бесфоновые полосы этих дефектов находятся при 5750 и 6380 Å соответственно [119]. Интересные оптические свойства NV комплексов объясняют значительный интерес к их контролируемому введению в алмаз. Однако было показано [147, 148], что заметная интенсивность люминесценции центров NV может наблюдаться только для размеров зёрен более  $\sim 50$  нм; при типичном размере наноалмазов детонационного синтеза 4–5 нм вероятность обнаружения такого дефекта становится крайне малой. Помимо механического разрушения микроалмазов с уже существующими  $NV^{-/0}$  центрами, перспективным способом введения этих дефектов в нанозёрна является облучение заряженными частицами. Облучение приводит к образованию вакансий, часть из которых в процессе диффузии образует стабильные комплексы с азотом. В наноалмазах размером 4–5 нм комплексы  $NV^-$  возникают при облучении высокими потоками ( $n \times 10^{18} \text{ e}^- \text{ см}^{-2}$ ) электронов или протонов, однако для генерации заметных концентраций этих центров необходим высокотемпературный отжиг для облегчения диффузии вакансий и примесного азота или интенсивная обработка окислителями для удаления нарушенного поверхностного слоя с целью снижения вклада безызлучательных процессов [149]. Абсолютные концентрации дефектов  $NV^-$  весьма малы: от 1 на  $\sim 1000$  зёрен в исходном состоянии до 1 на  $\sim 80$ –250 зёрен после облучения и отжига [150]. Указанные выше концентрации измерены методом электронного парамагнитного резонанса, концентрации таких дефектов, обнаруживаемых оптическими методами, на полтора порядка ниже (1 на  $\sim 15000$  зёрен) [151]. Сравним приведённые значения с более крупными наноалмазами, полученными методом ударного сжатия нанографита: в частицах размерами  $\sim 150$  нм обнаружено до 3 центров  $NV^-$  на зерно, для мелкозернистой фракции концентрации ниже [80]. На спектроскопические проявления азот-вакансионных комплексов оказывают большое влияние как эффекты тушения фотолюминесценции, так и безызлучательные процессы, связанные с поверхностными функциональными группами и перестройкой поверхности нанозёрен из-за облучения.

Размерность алмазных зёрен играет критически важную роль для возможности обнаружения люминесцирующих дефектов на основе не только азота, но и других примесных элементов. Алмазные кристаллиты с размером в несколько сотен нанометров довольно близки по своим свойствам к макроалмазу; например, сообщалось о стабильной фотолюминесценции центров SiV и GeV в субмикронных алмазах [152]. Однако в алмазах размером менее 10 нм наблюдается только дефект SiV [153–155]; более детально свойства этого дефекта обсуждаются в разделе 5.2.1. В отличие от азот-вакансионных комплексов, дефект SiV демонстрирует фотостабильность

независимо от размера наноалмаза [156], хотя напряжения решётки и разброс расстояний от дефекта до поверхности зерна приводят к существенному неоднородному уширению нуль-фононной линии [154].

## 5. Спектроскопические данные по алмазам из метеоритов и астрофизические приложения

### 5.1. Инфракрасная спектроскопия

Как обсуждалось в разделе 4.1, в случае дисперсных наноалмазов решёточное поглощение собственно алмазной решёткой не проявляется; также отсутствует поглощение азотными дефектами. Спектры поглощения метеоритных наноалмазов в широком спектральном диапазоне детально изучались в работах [8, 134–138]. Как и ожидалось, подавляющее большинство обнаруженных спектральных особенностей в инфракрасной области спектра соответствуют различным функциональным группам на поверхностях алмазных зёрен; при этом возможно наблюдение как полос поглощения, так и излучения в случае нагретых частиц. К сожалению, во многих работах по инфракрасной спектроскопии метеоритных алмазов часть обнаруженных полос интерпретируется некорректно. В первую очередь, основные ошибки связаны с интерпретацией максимумов поглощения в области  $1000$ – $1500 \text{ см}^{-1}$  ( $6,6$ – $10 \text{ мкм}$ ) как проявлений азотных дефектов. В разделе 4.1 показана ошибочность такого подхода в силу того, что в наноалмазах в ИК-спектрах азотные дефекты не проявляются.

Выделение наноалмазов происходит посредством разложения метеоритного вещества (преимущественно силикаты и оксиды) в кислотах, что неминуемо приводит к изменению физико-химического состояния поверхности и функциональных групп. Обогащение водорода наноалмазов дейтерием (раздел 2.2.2) свидетельствует о сохранении в ходе выделения некоторой доли первичного водорода. Однако поскольку конкретный протокол термохимического выделения непосредственно отражается на инфракрасных спектрах наноалмазов [134, 136], вопрос о составе функциональных групп на поверхности исходных наноалмазов и возможности использования их для поиска спектроскопических проявлений в космосе неоднозначен и требует дополнительных исследований.

При спектроскопических исследованиях макроалмазов, поверхность которых не отмыта должным образом, например, несёт следы жира, т.е. буквально отпечатки пальцев, очень часто проявляются колебания  $\text{sp}^3 \text{ C-H}$  связей метильных групп в области  $3,4$ – $3,5 \text{ мкм}$  (рис. 3, кривая 2); аналогичные полосы хорошо известны и для алмазных CVD плёнок. Для макроалмаза такие полосы в подавляющем большинстве случаев являются поверхностным загрязнением и не представляют интереса; в случае CVD плёнок они могут наследоваться от ростовых процессов. При изучении синтетических наноалмазов была обнаружена зависимость интенсивности и тонкой структуры этих полос от размера зёрен: если для зёрен с размерами более 50 нм в области валентных колебаний C–H связей наблюдается дублет узких линий  $3,43$  ( $\sim 2915 \text{ см}^{-1}$ ) и  $3,53 \text{ мкм}$  ( $\sim 2832 \text{ см}^{-1}$ ) с довольно сложной субструктурой, то при уменьшении зёрен субструктура становится менее выраженной, основные максимумы  $3,43$  и  $3,53 \text{ мкм}$  заметно уширяются и глубина

провала между ними уменьшается [138]. Обсуждаемые полосы поглощения соответствуют колебаниям  $sp^3$  C–H-групп на гранях {100}, {110} и {111} алмазных кристаллитов [157, 158]. Размерная зависимость поведения спектральных полос связана с уменьшением площади плоских кристаллографических граней при переходе к малым зёрнам. Полосы C–H колебаний 3,43 и 3,53 мкм наблюдаются и для наноалмазов, выделенных из метеоритов [138]. Важно отметить, что после выделения из метеорита изученные в данной работе наноалмазы были подвергнуты отжигу в вакууме и обработаны в водородной плазме. Полученные результаты представляют интерес с точки зрения изучения физической химии самых мелких алмазных зёрен (синтетические наноалмазы в своей массе крупнее), однако, строго говоря, они несут не так много информации об изначальной химии поверхности метеоритных наноалмазов.

С точки зрения астрофизических приложений интерес к C–H колебаниям 3,43 и 3,53 мкм связан с их обнаружением в спектрах обладающих пылевым диском звёзд Хербига Ae/Be HD 97048, Elias 1 и двойной звезды HR 4049, покидающей Главную последовательность [13, 159]. В спектрах указанных объектов данные линии наблюдались давно (в особенности 3,5 мкм) [160–163]. На основе лабораторных исследований был сделан вывод о том, что эти эмиссионные линии в окрестностях звезды HD 97048 связаны с полосами комплексов формальдегида [164], однако позже была выявлена связь между её носителем и частицами, нагретыми до  $> 1000$  K [165]. Существенный прорыв был сделан в работе [13], в которой было убедительно продемонстрировано сходство спектральных особенностей звёзд Elias 1 и HD 97048 со спектрами наводороженных поверхностей алмаза. Незначительный сдвиг полос объясняется сравнительно высокой температурой излучающих зёрен. Анализ спектров 82 звёзд Хербига выявил линию 3,53 мкм только в трёх объектах (4% от выборки), а линию 3,43 мкм только в двух (т.е.  $\sim 2\%$ ) [166]. Значимая корреляция между возрастом и/или большинством спектральных характеристик центральных звёзд и вероятностью обнаружения наноалмазных линий в их окрестностях отсутствует. Исключением является слабая корреляция между интегральными светимостями центральной звезды и наноалмазных линий, что можно объяснить более интенсивным нагревом излучающих нанозёрен.

При наблюдении объектов с "наноалмазными" линиями установлено, что эти полосы характерны только для внутренних областей пылевых дисков (расстояния от звезды не более 15 а.е.), в то время как излучение полиароматических соединений и силикатных пылинок наблюдается только во внешних частях дисков [159, 167–169]. Такое пространственное разделение остаётся не совсем понятным. Оно может быть объяснено образованием наноалмазов уже после исчерпывания полиароматических соединений и силикатов [159] или в рамках модели образования алмазов при облучении луковичных структур (см. раздел 3.4) при рентгеновских вспышках звезды в предположении о том, что во внешних частях диска процесс трансформации не завершён и свечение наноалмазных ядер экранируется графитоподобной оболочкой [169]. Отсутствие сигнала наноалмазов во внешних областях дисков может быть связано и с тем, что обсуждаемые эмиссионные полосы обладают заметной интенсивностью только для сравнительно го-

рячих (800–1000 K) наноалмазов. Таким образом, нельзя исключать вероятность того, что наноалмазы присутствуют и во внешних частях дисков, однако их температура слишком низка для эффективного обнаружения в ИК области. Другим возможным объяснением, не противоречащим предыдущему, является возможность распределения наноалмазов по размерам по сечению диска и, соответственно, различной эффективности их нагрева излучением звезды. Заметные различия в спектрах фотолюминесценции наноалмазов, выделенных из метеоритов различных петрологических классов [170], можно интерпретировать как следствие существования такого распределения в протопланетном диске ранней Солнечной системы.

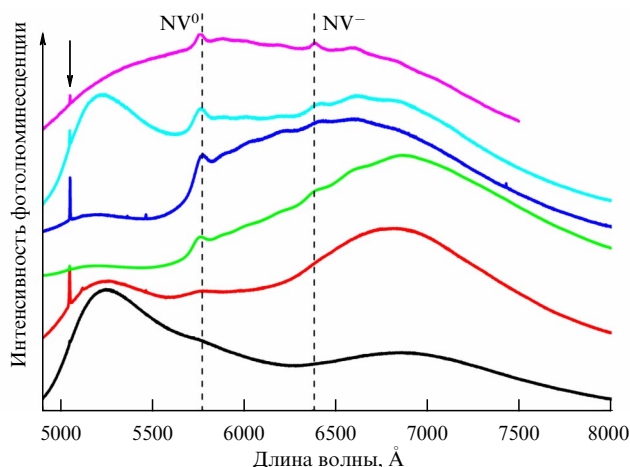
На основании расчёта радиационных потерь был сделан вывод о том, что размер излучающих в ИК диапазоне наноалмазов в окрестностях HD 97048 и Elias 1 лежит в пределах 1–10 нм [159]. Несмотря на детальность данного исследования, в расчёте использован ряд не совсем корректных параметров, например, следуя [5], плотность алмаза принята как  $2,3 \text{ г см}^{-3}$ ; ошибочность таких цифр показана выше. Однако поправка на плотность оказывает сравнительно малое влияние на вычисленное распределение по размерам. В то же время спектральные характеристики C–H колебаний в окрестностях этих астрофизических объектов указывают на присутствие зёрен с размерами более 25 нм. Опуская возможность погрешностей в моделировании радиационных потерь, расхождение между рассчитанными и ожидаемыми размерами зёрен можно объяснить в предположении неполной пассивации поверхностей наноалмазных зёрен водородом. Интересно отметить, что результаты квантово-химического моделирования указывают на нестабильность наноалмазных частиц с абсолютно чистой поверхностью и их расслоение на онионоподобные оболочки, тогда как частичное насыщение поверхностных связей водородом позволяет сохранить алмазную структуру [67, 70].

## 5.2. Люминесценция

Помимо изучения ИК спектров поглощения и излучения, другим перспективным подходом к обнаружению наноалмазов являются спектры люминесценции. Более того, на настоящее время именно люминесцирующие точечные дефекты являются единственными спектральными проявлениями собственно метеоритных наноалмазов, а не их поверхностных состояний [40, 154, 170].

Люминесцентные свойства уреилитовых и макроскопических алмазов довольно близки и характеризуются линиями от комплексов NV и N3 (два замещающих атома азота, разделённых вакансией) [22, 171] (рис. 5). Азот в уреилитовых алмазах унаследован от углеродного прекурсора. Люминесцирующие дефекты, вероятно, возникают при отжиге вмещающих метеоритов, например, после сильных ударных событий, о которых свидетельствуют многочисленные текстурные и структурные особенности. Не исключено образование этих центров и непосредственно в процессе ударного воздействия на алмаз из-за увеличения скорости диффузии примеси азота и вакансий под действием высоких пиковых температур [172].

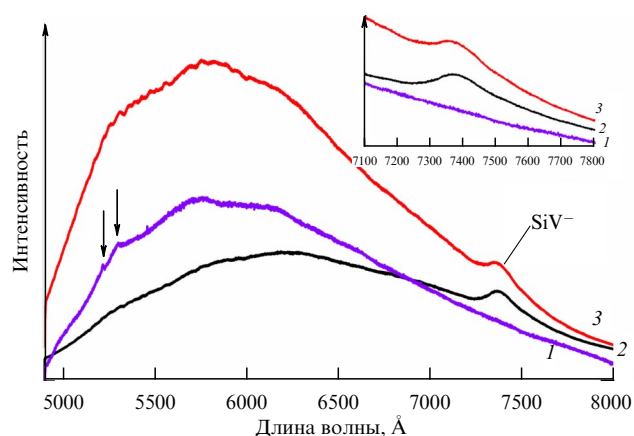
Спектры наведённой термолюминесценции алмазов из нескольких метеоритов приведены в работах [173, 174]. Для всех наноалмазов наблюдается плавный рост интен-



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции алмазов из уреилитов при комнатной температуре ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  нм) [22]. Кривые соответствуют алмазам из разных метеоритов. Указаны положения полос дефекта NV в различных зарядовых состояниях. Стрелкой обозначен рамановский пик алмаза.

сивности термолюминесценции с температурой, на кривой можно выделить слабый пик с максимумом 280–330 °С, точное положение которого зависит от образца. В то же время спектры термолюминесценции алмазов из уреилита Новый Урей и хондрита Авее характеризуются ярко выраженными максимумами около  $\sim 290$  и  $\sim 130/320$  °С соответственно. Не исключено, что плавный подъём фона в спектрах наноалмаза связан с поверхностным  $\text{sp}^2$ -С и пики свечения во всех изученных образцах отвечают одному классу дефектов. Поведение кривой свечения двух последних образцов подобно обнаруженному для облучённых алмазных (CVD) плёнок [175, 176], однако имеющиеся результаты не позволяют провести детальную интерпретацию данных и связать пики свечения с конкретными дефектами.

Спектры фотолюминесценции метеоритных и дисперсных синтетических наноалмазов в общих чертах сходны и характеризуются широкой полосой с максимумом 5500–6500 Å (рис. 6); как обсуждается в разделе 4.2, эта полоса может быть связана с островками углерода с  $\text{sp}^{2+x}$  гибридизацией [71]. На огибающей часто наблюдается ряд перегибов, но их интерпретация крайне неоднозначна. Принципиально важным аспектом является сохранение большой полуширины полосы при охлаждении образца (неоднородное уширение). Огибающая типичного спектра люминесценции наноалмазов близка к спектрам звёзд классов G9-K0 и вряд ли может рассматриваться как диагностический признак. Однако люминесценция точечных дефектов может быть весьма перспективным подходом к обнаружению наноалмазов в астрофизических исследованиях. В то же время прямое сопоставление люминесцентных линий, известных для макроскопических алмазов, со свечением наноалмазов зачастую является ошибочным, как в силу принципиально различных атомных конфигураций дефектов в алмазах различных размеров, так и из-за существенного вклада поверхности нанозёрен в безызлучательные процессы. Например, в работах [2, 177] большое количество узких линий в спектрах диффузных полос (Diffuse Interstellar Bands) интерпретируется как фото- и катодолюминесцентные линии свечения азотных дефектов в алмазе, воз-



**Рис. 6.** Спектры фотолюминесценции дисперсных наноалмазов при комнатной температуре ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  нм) [40]. Кривая 1 — синтетический наноалмаз высокой степени очистки; стрелками показаны рамановские пики поверхностного  $\text{sp}^2$ -С. Кривые 2, 3 — метеоритные наноалмазы. Отмечена полоса люминесценции дефекта  $\text{SiV}^-$ ; вставка показывает данную полосу в деталях.

буждаемые фотонами и электронами звёздного ветра. Однако все рассматриваемые линии возникают лишь при продолжительном высокотемпературном отжиге макрокристаллов алмаза при высоких стабилизирующих давлениях.

**5.2.1. Люминесценция точечных дефектов.** В работах [178, 179] спектры свечения в красной области (ERE, Extended Red Emission) нескольких галактик были интерпретированы как люминесценция дефектов азот–вакансия (NV) в алмазных кристаллитах размером порядка 100 нм. Хотя данная интерпретация и может казаться правдоподобной, ряд обстоятельств заставляет сомневаться в её корректности. Во-первых, как развёрнуто обсуждалось в разделе 4.2, наблюдение дефекта NV в наноалмазах крайне затруднительно. В изученных наноалмазах из метеоритов эти дефекты вообще не наблюдаются, возможно, из-за малого размера, который существенно снижает как вероятность образования NV центров, так и интенсивность их люминесценции [147, 148]. Во-вторых, если в экспериментах для получения спектров люминесценции обычно используется узкополосное лазерное излучение, то возбуждающий спектр звезды близок к континууму. В таком случае будут наблюдаться различные зарядовые состояния дефекта  $\text{NV}^{0/-}$  и результирующий спектр будет существенно шире наблюдаемого для ERE. Даже в самой работе [178] показано, что огибающая спектра изученных ими наноалмазов очень сильно зависит от длины волны возбуждения и совпадение со спектрами конкретных астрофизических объектов достигается только при узкополосном возбуждении. Наконец, сравнение положений максимума и полуширины полосы ERE столь разных астрофизических объектов, как различные типы туманностей, областей HII, галактического гало [180], с данными по реальным метеоритным наноалмазам выявляет очевидное различие: для наноалмазов полоса фотолюминесценции в 5–10 раз шире, чем ERE объектов с таким же положением максимума.

На сегодняшний день единственным люминесцирующим дефектом, обнаруженным в реальных наноал-

мазах из метеоритов, является отрицательно заряженный дефект кремний–вакансия ( $\text{SiV}^-$ ) [40, 154, 170]. Данный дефект проявляется не только в спектрах люминесценции, но и в поглощении как полоса с максимумом  $7370 \text{ \AA}$  [140]. В спектрах этого дефекта в метеоритных наноалмазах присутствует и фоновое повторение с максимумом около  $7510 \text{ \AA}$  (рис. 6), и, возможно, слабая особенность около  $7200 \text{ \AA}$  [40]. При комнатной температуре полуширина полосы для валового образца (среднее по многим зёрнам)  $\sim 120 \text{ \AA}$ , для индивидуальных зёрен  $\sim 40 \text{ \AA}$ . Максимум полосы сдвинут на  $\sim 18 \text{ \AA}$  ( $0,004\text{--}0,007 \text{ эВ}$ ) в сторону больших энергий относительно центра  $\text{SiV}$  в совершенной алмазной плёнке [154]. Сдвиг, как и разброс положения полосы между отдельными зёрнами, вероятно, связан со значительными напряжениями в индивидуальных нанозёрнах и вариациями расстояния дефект–поверхность. В таком ключе интересными представляются результаты моделирования влияния реконструкции поверхности наноалмазных зёрен и их морфологии на упругие свойства [181]. Не исключено, что наблюдаемые особенности люминесценции отдельных зёрен связаны и с их морфологией.

Исследование материала из нескольких метеоритов показало, что  $\text{SiV}$  встречается преимущественно (возможно, исключительно) в самых мелких наноалмазах с размерами зёрен менее  $2 \text{ нм}$ , состоящих из менее чем  $600$  атомов [154, 170]. Очевидно, что речь идёт именно про решёточную примесь кремния в алмазе, а не про микро- и наноразмерные зёрна  $\text{SiC}$ , встречающиеся в метеоритах и часто присутствующие в недостаточно очищенных наноалмазных фракциях [7]. Вопрос о способе внедрения ионов кремния в метеоритные наноалмазы пока остаётся открытым, так как эта примесь легко вводится как в растущий алмаз, так и с помощью ионной имплантации.

Сильная температурная зависимость интенсивности люминесценции данного дефекта накладывает ограничения на температуру излучающих зёрен, которая не должна превышать  $\sim 450 \text{ К}$ . Люминесценция  $\text{SiV}$  характеризуется высоким квантовым выходом, малой полушириной бесфонной полосы и сравнительно равномерной кривой возбуждения люминесценции в широком спектральном диапазоне [182]. Возбуждение УФ-фотонами с энергией порядка ширины запрещённой зоны алмаза является очень эффективным. Эти характеристики делают люминесценцию дефекта  $\text{SiV}$  более перспективной для поиска наноалмазов, чем азот-вакансионные комплексы. Отметим, что облучение алмаза электронами или рентгеновскими квантами может перевести часть дефектов  $\text{SiV}^-$  в нейтральное состояние ( $\text{SiV}^0$ ), проявляющееся как люминесцентный центр  $9464 \text{ \AA}$  [183].

Интересной особенностью данной примеси является наличие до  $4$  атомов кремния на наноалмазное зерно [154], что делает её третьей по распространённости после азота и водорода. Изотопный эффект является ещё одним объяснением сдвига люминесцентной полосы относительно наблюдаемой в макроалмазе. К сожалению, наши собственные попытки прямых измерений изотопного состава кремния в метеоритных наноалмазах с использованием ускорительной масс-спектрометрии оказались безуспешными из-за заражения пробы при выделении и сложностей подбора матрицы, не содержащей кремния на требуемом низком уровне.

Интерес к объяснению поведения благородных газов в метеоритных наноалмазах и очень высокая вероятность того, что данные ионы были имплантированы, заставляют обратить особое внимание на обнаружение соответствующих люминесцирующих центров. Подобные центры известны для гелия и неона ( $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ) [143–146, 184], однако на настоящее время в метеоритных образцах они не обнаружены. В большинстве случаев требуется отжиг имплантированного материала, переводящий некоторую часть имплантированных ионов в спектрально-активную конфигурацию. Важно отметить, что, хотя сам по себе процесс имплантации тяжёлых ионов может приводить к существенному разогреву наноалмазного зерна [55, 106], такой подъём температуры, по всей видимости, недостаточен для образования стабильных люминесцирующих центров. На это указывают результаты по имплантации ионов  $\text{Kr}$  и  $\text{Xe}$  в наноалмазы: хотя внедрение упомянутых ионов в решётку алмаза подтверждается данными рентгеновской спектроскопии поглощения, спектральных проявлений соответствующих дефектов обнаружено не было [185]. Одной из причин может являться сложная зависимость стабильности конфигурации имплантированных ионов от расстояния до граней наночастицы с различными кристаллографическими индексами.

## 6. Возможные астрофизические источники наноалмазов

Несмотря на то что метеоритные наноалмазы изучаются уже несколько десятилетий, вопрос об их астрофизическом источнике и механизме образования остаётся без однозначного ответа. Основным способом получения информации является исследование изотопных характеристик углерода и примесных элементов в нанозёрнах. Имеющаяся информация свидетельствует о том, что выделенные из метеоритного вещества наноалмазы представляют собой смесь нескольких популяций, вероятно, генетически связанных с различными астрофизическими источниками. Не исключено также, что и механизм образования наноалмазов этих популяций не одинаков.

Как говорилось в разделе 3, образование алмазной фазы углерода возможно в ходе очень разных процессов. При обсуждении метеоритных наноалмазов "бутылочным горлышком" выступает то, что единственным детальным и представительным исследованием их структуры является работа [29], на основании которой предложен механизм газофазного осаждения. После выхода упомянутой фундаментальной работы появилось много данных, указывающих, в частности, на возможные различия в размерах между алмазами разного генезиса. Не исключено, что структура мелких зёрен отличается от более крупных, а это свидетельствует о разных механизмах формирования. Однако таких исследований пока нет.

Метастабильность алмаза с размерами более нескольких нанометров свидетельствует о неравновесности процессов его образования при газофазном процессе. Важнейшим фактором является необходимость охлаждения сформированных зёрен на масштабе единиц–десятков миллисекунд до температур менее  $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$  для предотвращения графитизации. Ни в одной из работ по электронной микроскопии метеоритных наноалмазов не обнаружены затравочные частицы, что указывает на го-

могенную нуклеацию. Во всех экспериментах по гомогенной нуклеации наноалмазов отмечались очень высокие скорости роста, нетипичные для стандартных процессов получения CVD-плёнок. Это, в свою очередь, свидетельствует о достаточно высокой концентрации углеродных прекурсоров. Моделирование пылеобразования в окрестностях сверхновых и углеродных звёзд [186, 187], показывает, что необходимые плотности достигаются только в газопылевых сгустках; дополнительным триггером пылеобразования могут выступать ударные волны.

О возможной связи алмазообразования и газопылевых сгустков свидетельствует и примесный состав. Известно, что при лабораторном газофазном синтезе алмаза эффективность встраивания азота низка. Последнее объясняется недостаточной энергией используемой плазмы для разрушения молекулярного азота. Введение соединений со слабо связанным азотом, например,  $\text{NH}_3$ , приводит к повышению содержания этой примеси в плёнке; аналогичные процессы происходят и при синтезе при высоких статических параметрах (см. обсуждение в [40]). Высокие скорости роста, по всей видимости, являются важным фактором для встраивания больших количеств азота в решётку наноалмазов. Таким образом, если гипотеза о формировании алмаза в газопылевом сгустке корректна, то в составе газовой фазы должны присутствовать не только углеродные прекурсоры, но и соединения со слабо связанным или атомарным азотом [40]. Появление доступного для встраивания в алмаз азота может также являться следствием прохождения ударной волны.

Образование алмаза при облучении луковичных форм углерода не требует высоких скоростей охлаждения, однако необходимым условием является высокий поток заряженных частиц: алмаз образуется из луковичных частиц при дозах порядка 600 смещений на атом [101]. Энергия частиц должна существенно превосходить порог смещения атомов матрицы, т.е. превышать 20–25 эВ в случае графита. Хотя алмаз и является радиационно-стойким материалом, накопление радиационных дефектов в конечном итоге приводит к разрушению структуры и аморфизации. В работе [169] высказывалась гипотеза о том, что алмазы в окрестностях звезды Elias 1 образуются вследствие мощных рентгеновских вспышек. Случайный характер облучения вещества небулы вспышками, вероятно, может обеспечить формирование и сохранение наноалмазов. Однако описанный механизм не может быть ответственным за образование наноалмазов с высокой концентрацией примеси азота.

На основе изотопных данных можно предложить несколько возможных источников наноалмазов: сверхновые звёзды и межзвёздное вещество, переработанное ударными волнами от их разрушения, углеродные звёзды, Солнечная система.

### 6.1. Сверхновые

На вклад сверхновых звёзд указывают изотопно-аномальные благородные газы, Te и ряд других элементов. После обнаружения наноалмазов в метеоритах именно сверхновые считались их основным источником и изотопный состав углерода и азота также объяснялся моделями турбулентного перемешивания оболочек сверхновых типа II [42]. Последующие исследования показывают, что популяция наноалмазов с изотопно-аномальным ксеноном сильно обеднена азотом [12], и

возникает вопрос о применимости ранних моделей. Существующие модели нуклеосинтеза в сверхновых не позволяют объяснить все особенности наблюдаемых распространённостей изотопов благородных газов. Лучше всего эти данные описываются в модели, предусматривающей физическое отделение стабильных изотопов Xe от радиоактивных, но ещё не распавшихся родительских изотопов I и Te на масштабах около 2 часов после взрыва [188]. Анализ изотопного состава благородных газов с учётом того факта, что бимодальность выделения тяжёлых благородных газов является естественным следствием процесса имплантации [54, 55], позволяет достичь хорошего согласия между предполагаемым составом тяжёлой компоненты Xe-N и отношением изотопов Kг и Te с моделью быстрого разделения [12]. Объяснение происхождения лёгкой компоненты в рамках данной модели также возможно, но требует соблюдения сильных ограничений на пути образования некоторых изотопов. Таким образом, модель быстрого разделения неплохо объясняет многие особенности изотопного состава наноалмазов, однако механизм этого разделения не предложен. Как возможные источники также предлагались килоновые [44], однако существующие модели нуклеосинтетических процессов в подобных событиях недостаточно проработаны для детального сравнения с экспериментом.

В любом случае открытым остаётся вопрос, почему изотопно-аномальные благородные газы не содержатся в других фазах, для которых предполагается генетическая связь со сверхновыми, таких как SiC и графит. Рассматривается возможность пространственного разделения областей формирования этих фаз: графит и SiC образуются в обогащённых углеродом расширяющихся остатках гелиевой оболочки, а наноалмазы формируются в водородной оболочке [44]. Однако способ переноса Xe-NL из глубоких слоёв звезды сразу в H-оболочку, минуя гелиевую, не предлагается.

Для объяснения необычного изотопного состава ксенона было бы крайне интересно рассмотреть возможность образования наноалмазов в окрестностях химически пекулярных звёзд. Во многих HgMn и B звёздах обнаружены очень высокие содержания ксенона (например, [189, 190]). На настоящий момент нет доказательств изотопной стратификации этого элемента в подобных объектах, что может быть связано с небольшим изотопным сдвигом наблюдаемых спектроскопических линий Xe II [191]. Если такая стратификация всё же имеет место, например, для других зарядовых состояний, то она может объяснять возникновение изотопно-аномального ксенона, наблюдаемого в метеоритных наноалмазах.

По всей видимости, популяция наноалмазов, связанная со взрывами сверхновых, сравнительно мала, а основными источниками являются другие астрофизические источники. Отсутствие Xe-NL в низкотемпературном пике газовой выделения указывает на то, что связанная со сверхновыми популяция наноалмазов была нагрета до температур не менее 600 °C. По всей видимости, эти зёрна в среднем меньше по размеру, чем среднее значение и, как отмечено выше, обеднены азотом. Интересно отметить, что люминесцирующий дефект SiV приурочен к мелким наноалмазам. К сожалению, в настоящее время нет данных, позволяющих ответить на вопрос, является ли корреляция между Xe-NL и SiV совпадением или несёт генетическую информацию.

## 6.2. Углеродные звёзды

Обнаружение наноалмазов в окрестности углеродной звезды HR 4049 с помощью спектральных наблюдений [159] согласуется с присутствием s-изотопов Хе, Не и тяжёлого углерода в некоторых фракциях наноалмаза [56]. После конденсации такие наноалмазы не будут содержать Хе-НЛ. Имплантация этих газов возможна, если углеродная звезда входит в состав двойной системы, второй компонент которой взрывается как сверхновая типа I, или в межзвёздном пространстве [6]. Вариантом данного сценария является образование наноалмазов в двойных системах со звёздами Вольфа – Райе, характеризующихся периодическим пылеобразованием [192]. Относительная скорость ионов Хе для имплантации в наноалмазное зерно не превышает  $40 \text{ км с}^{-1}$ . Указанные условия могут выполняться при столкновении ударной волны от взорвавшейся звезды с пылевыми облаками, сброшенными на ранних стадиях эволюции; более того, такой механизм хорошо объясняет необходимость быстрого синтеза наноалмазных зёрен с высоким содержанием примеси азота.

## 6.3. Солнечная система

Образование части наноалмазов непосредственно в Солнечной системе и их смешение с зёрнами досолнечного происхождения согласуется с валовым изотопным составом углерода и азота. P3 компонента благородных газов лишь немного отличается от типичных для Солнечной системы материалов. Возможно, P3 газы были имплантированы до момента полной гомогенизации протосолнечной туманности или до попадания Солнца на Главную последовательность. Аргументом в пользу последнего сценария является обнаружение наноалмазов в окрестностях звёзд Хербига HD97048 и Elias [13, 159].

## 7. Заключение

Наиболее перспективными подходами к обнаружению алмазной фазы углерода в космическом пространстве являются инфракрасная и люминесцентная спектроскопия. Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовом диапазоне вряд ли может являться хорошим диагностическим методом в силу большой полуширины полос поглощения, допускающих множество вариантов интерпретации.

Обнаруженные на настоящий момент проявления наноалмазов в ИК области связаны с образованием хорошо определённых конфигураций водород-содержащих функциональных групп на поверхности сравнительно крупных зёрен с размерами не менее 25–100 нм. В настоящее время обнаружено только тепловое излучение нагретых ( $> 800\text{--}1000 \text{ К}$ ) наноалмазных зёрен, но принципиально возможно и наблюдение холодных наночастиц в спектрах поглощения. Однако нарушение совершенства кристаллической решётки и искажение формы самых мелких алмазных зёрен приводят к тому, что в типичных доступных для непосредственных лабораторных исследований наноалмазах из метеоритов линии колебаний поверхностных C–H связей уширяются, тонкая структура пропадает. Таким образом, использование инфракрасной спектроскопии даёт возможность уверенной идентификации нагретых, сравнительно крупных алмазных зёрен и менее однозначно для мелких. Интерпре-

тация полос поглощения в области 8–20 мкм как дефектов в алмазе является ошибочной.

Независимым методом обнаружения наноалмазов с температурой менее  $\sim 450 \text{ К}$  является люминесцентная спектроскопия. Единственным известным на настоящий момент люминесцирующим дефектом в метеоритных наноалмазах является комплекс кремний–вакансия (SiV), характеризующийся линией с максимумом  $7370 \text{ \AA}$  (рис. 6) и широким спектром возбуждения. Облучение может менять зарядовое состояние дефекта, что приводит к появлению люминесцентного пика  $9460 \text{ \AA}$ . Оба дефекта проявляются и в спектрах поглощения. Люминесценция дефектов SiV представляется перспективной для попыток обнаружения наноалмазов в астрономических исследованиях в силу ряда обстоятельств: 1) доказанное присутствие этого дефекта в реальных метеоритных наноалмазах в сравнительно высокой концентрации, 2) небольшая полуширина бесфонной линии даже в наночастицах, 3) слабая зависимость интенсивности люминесценции от энергии возбуждающего излучения и высокий квантовый выход.

Обнаружение наноалмазов с опорой на люминесценцию комплексов азот–вакансия ( $\text{NV}^{0/-}$ ) сомнительно по ряду причин. Основными сложностями являются сильная зависимость спектроскопических характеристик такого дефекта от размера зёрен и условий возбуждения, большие трудности с его обнаружением в зёрнах менее 25–50 нм и, что немаловажно, его отсутствие в изученных метеоритных наноалмазах. Более того, полоса свечения этих центров ( $5700\text{--}6400 \text{ \AA}$ ) очень широкая и совпадает с люминесценцией огромного количества других веществ.

Поиск наноалмазов с помощью линий люминесценции центров XeV ( $7930\text{--}7940$  и  $8110\text{--}8130 \text{ \AA}$  [184]), по всей видимости, затруднён в силу очень незначительной концентрации имплантированных ионов ксенона. Несколько выше могут быть шансы обнаружить люминесценцию имплантированных ионов гелия ( $5225, 5365, 5605 \text{ \AA}$ ) и/или неона ( $7160 \text{ \AA}$ ) [145, 146]. Для остальных ионов, присутствие которых в наноалмазах следует из масс-спектрометрических и спектроскопических данных (H, Ar, Kr, Pd, Sr, Te, Ba), однозначной информации о существовании соответствующих оптически активных центров пока нет.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300052-1. Выражаю благодарность У. Отту и А.Б. Верховскому за возможность ознакомиться с экспериментальными данными до их публикации.

## Список литературы

1. Saslaw W C, Gaustad J E *Nature* **221** 160 (1969)
2. Duley W W *Astrophys. Space Sci.* **150** 387 (1988)
3. Allamandola L J et al. *Astrophys. J.* **399** 134 (1992)
4. Allamandola L J et al. *Science* **260** 64 (1993)
5. Lewis R S et al. *Nature* **326** 160 (1987)
6. Jørgensen U G *Nature* **332** 702 (1988)
7. Anders E, Zinner E *Meteoritics* **28** 490 (1993)
8. Lewis R S, Anders E, Draine B T *Nature* **339** 117 (1989)
9. Daulton T L, in *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications* (Eds O A Shenderova, D M Gruen) (Norwich, NY: William Andrew Publ., 2006) p. 23
10. Ott U *Space Sci. Rev.* **130** 87 (2007)



11. Ott U *Geochemistry* **74** 519 (2014)
12. Ott U, Verchovsky A B, Daulton T L, in *Presolar Grains in Extra-Terrestrial Materials: Probing Stars with Stardust* (Ed. S Amari) (Amsterdam: Elsevier, 2024)
13. Guillois O, Ledoux G, Reynaud C *Astrophys. J.* **521** L133 (1999)
14. Ерофеев М В, Лачинов П А *Записки Императорского Санкт-Петербургского Минералогического общества* **24** (2) 263 (1888)
15. Vdovykin G P *Space Sci. Rev.* **10** 483 (1970)
16. Nestola F et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 25310 (2020)
17. Вальтер А А и др. *Геохимия* (10) 1027 (2003); Valter A A et al. *Geochim. Int.* **41** 939 (2003)
18. Lipschutz M E *Science* **143** 1431 (1964)
19. Nakamuta Y, Toh S *Am. Miner.* **98** 574 (2013)
20. Garvie L A G, Németh P, Buseck P R *Am. Miner.* **99** 531 (2014)
21. Nakamuta Y, Kitajima F, Shimada K *J. Miner. Petrol. Sci.* **111** 252 (2016)
22. Lorenz C A et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **54** 1197 (2019)
23. Németh P et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **119** e2203672119 (2022)
24. Luo K et al. *Nature* **607** 486 (2022)
25. Russell S S et al. *Science* **256** 206 (1992)
26. Grady M M et al. *Earth Planet. Sci. Lett.* **136** 677 (1995)
27. Rubin A E, Scott E R D *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** 425 (1997)
28. Масайтис В Л и др. *Алмазоносные импактиты Попугайской астроблемы* (СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998); Пер. на англ. яз.: Masaitis V L (Ed.) *Popigai Impact Structure and its Diamond-Bearing Rocks* (Cham: Springer, 2019)
29. Daulton T L et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** 4853 (1996)
30. Fraundorf P et al. *Ultramicroscopy* **27** 401 (1989)
31. Eberl D D, Drits V A, Srodon J *Am. J. Sci.* **298** 499 (1998)
32. Eberl D D *Am. Miner.* **109** (1) 2 (2024)
33. Lyon I C *Meteorit. Planet. Sci.* **40** 981 (2005)
34. Maul J et al. *Phys. Rev. B* **72** 245401 (2005)
35. Banhart F et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **33** A12 (1998) Suppl.
36. Ming T et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52** 1221 (1988)
37. Merchel S et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** 4949 (2003)
38. Garvie L A J, Buseck P R *Meteorit. Planet. Sci.* **41** 633 (2006)
39. Garvie L A J *Meteorit. Planet. Sci.* **41** 667 (2006)
40. Shiryaev A A et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75** 3155 (2011)
41. Frenklach M et al. *Appl. Phys. Lett.* **59** 546 (1991)
42. Clayton D D et al. *Astrophys. J.* **447** 894 (1995)
43. Shiryaev A A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 13261 (2020)
44. Lewis J B et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **55** 1382 (2020)
45. Russel S S, Arden J W, Pillinger C T *Meteorit. Planet. Sci.* **31** 343 (1996)
46. Virag A et al. *Lunar Planet. Sci. Conf.* **20** 1158 (1989)
47. Shiryaev A A et al. *J. Phys. Condens. Matter* **18** L493 (2006)
48. Braatz A et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **35** 75 (2000)
49. Huss G R, Lewis R S *Meteoritics* **29** 791 (1994)
50. Lewis R S, Huss G R, Lugmair G *Lunar Planet. Sci. Conf.* **22** 807 (1991)
51. Maas R et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **36** 849 (2001)
52. Wallner A et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **294** 496 (2013)
53. Фисенко А В, Семенова Л Ф *Геохимия* (12) 1257 (2010); Fisenko A V, Semjonova L F *Geochem. Int.* **48** 1177 (2010)
54. Koscheev A P et al. *Nature* **412** 615 (2001)
55. Aghajamali A, Shiryaev A A, Marks N A *Astrophys. J.* **916** 85 (2021)
56. Verchovsky A B et al. *Astrophys. J.* **651** 481 (2006)
57. Dai Z R et al. *Nature* **418** 157 (2002)
58. Федосеев Д В и др. *Письма в ЖЭТФ* **32** 7 (1980); Fedoseev D V et al. *JETP Lett.* **32** 5 (1980)
59. Федосеев Д В, Варнин В П, Дерягин Б В *Успехи химии* **53** 753 (1984); Fedoseev D V, Varnin V P, Deryagin B V *Russ. Chem. Rev.* **53** 435 (1984)
60. Fedoseev D V et al. *Carbon* **21** 237 (1983)
61. Чайковский Э Ф, Пузиков В М, Семенов А В *Кристаллография* **26** 219 (1981); Chaikovskii E F, Puzikov V M, Semenov A V *Sov. Phys. Crystallogr.* **26** 122 (1981)
62. Чайковский Э Ф, Розенберг Г Х *Докл. АН СССР* **279** 1372 (1984); Chaikovskii É F, Rozenberg G Kh *Sov. Phys. Dokl.* **29** 1043 (1984)
63. Чайковский Э Ф и др. *Докл. АН УССР. Сер. А* (11) 53 (1985)
64. Чайковский Э Ф и др. *Поверхность. Физика, химия, механика* (9) 98 (1985)
65. Губин С А и др. *Химическая физика* **9** (3) 401 (1990); Gubin S A et al. *Sov. J. Chem. Phys.* **8** (3) 662 (1991)
66. Gutzow I et al., in *Nucleation Theory and Applications* (Ed. J W P Schmelzer) (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2005) p. 256, <https://doi.org/10.1002/3527604790.ch8>
67. Raty J-Y, Galli G *Nat. Mater.* **2** 792 (2003)
68. Barnard A S, Russo S P, Snook I K *J. Chem. Phys.* **118** 5094 (2003)
69. Stehlik S et al. *Sci. Rep.* **6** 38419 (2016)
70. Ekimov E A et al. *Diamond Relat. Mater.* **136** 109907 (2023)
71. Shenderova O et al. *Part. Part. Syst. Charact.* **31** 580 (2014)
72. Chang S L Y et al. *Nanoscale Horiz.* **3** 213 (2018)
73. Bundy F P et al. *Carbon* **34** 141 (1996)
74. Luth R W, Palyanov Yu N, Bureau H *Rev. Mineral. Geochem.* **88** 755 (2022)
75. Urey H C, Mele A, Mayeda T *Geochim. Cosmochim. Acta* **13** 1 (1957)
76. Tielens A G G M et al. *Astrophys. J. Lett.* **319** L109 (1987)
77. Blake D F et al. *Nature* **332** 611 (1988)
78. Пяттернев С В, Першин С В, Дремин А Н *Физика горения и взрыва* **22** (6) 125 (1986); Pyaternev S V, Pershin S V, Dremmin A N *Combust. Explos. Shock Waves* **22** 756 (1986)
79. Курдюмов А В и др. *Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии* (Киев: Изд-во "Куприянова", 2005)
80. Shenderova O A et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 14014 (2011)
81. Долматов В Ю *Успехи химии* **76** 375 (2007); Dolmatov V Yu *Russ. Chem. Rev.* **76** 339 (2007)
82. Marks N A, Lattemann M, McKenzie D R *Phys. Rev. Lett.* **108** 075503 (2012)
83. Дерягин Б В, Федосеев Д В *Рост алмаза и графита из газовой фазы* (М.: Наука, 1977)
84. Ashfold M N R et al. *Chem. Soc. Rev.* **23** 21 (1994)
85. Schwander M, Partes K *Diamond Relat. Mater.* **20** 1287 (2011)
86. Ребров А К *УФН* **187** 193 (2017); Rebrov A K *Phys. Usp.* **60** 179 (2017)
87. Хмельницкий Р А *УФН* **185** 143 (2015); Khmelniitskiy R A *Phys. Usp.* **58** 134 (2015)
88. Palnichenko A V et al. *Nature* **402** 162 (1999)
89. Fukunaga K et al. *Nature* **328** 141 (1987)
90. Nagashima K, Nara M, Matsuda J *Meteorit. Planet. Sci.* **47** 1728 (2012)
91. Bachmann P K, Leers D, Lydtin H *Diamond Relat. Mater.* **1** 1 (1991)
92. Eaton S C, Sunkara M K *Diamond Relat. Mater.* **9** 1320 (2000)
93. Yoshimoto M et al. *Nature* **399** 340 (1999)
94. Hirai T et al. *J. Cryst. Growth* **310** 1015 (2008)
95. Попов В Т, Полак Л С, Федосеев Д В *Коллоидный журн.* **49** (3) 618 (1987); Popov V T, Polak L S, Fedoseev D V *Colloid J. USSR* **49** 546 (1987)
96. Buerki P R, Leutwyler S *J. Appl. Phys.* **69** 3739 (1991)
97. Дубинчук В Т и др. *Докл. АН СССР* **231** 973 (1976); Dubinchuk V T et al. *Dokl. Earth Sci.* **231** 114 (1976)
98. Daulton T L, Ozima M *Science* **271** 1260 (1996)
99. Daulton T L et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **175–177** 12 (2001)
100. Banhart F, Ajayan P M *Nature* **382** 433 (1996)
101. Wesolowski P et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 1948 (1997)
102. Бяков В М, Пименов Г Г, Степанова О П *Письма в Астрон. журн.* **16** 1051 (1990); Byakov V M, Pimenov G G, Stepanova O P *Sov. Astron. Lett.* **16** 452 (1990)
103. Nuth J A (III), Allen J E (Jr.) *Astrophys. Space Sci.* **196** 117 (1992)
104. Kouchi A et al. *Astrophys. J.* **626** L129 (2005)
105. Butenko Yu V et al. *Diamond Relat. Mater.* **17** 962 (2008)
106. Shiryaev A A et al. *Sci. Rep.* **8** 5099 (2018)
107. Fogg J L et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **453** 32 (2019)
108. Zaitsev A M *Optical Properties of Diamond: a Data Handbook* (Berlin: Springer, 2001)
109. Dischler B *Handbook of Spectral Lines in Diamond* (Berlin: Springer, 2012)
110. Lax M, Burstein E *Phys. Rev.* **97** 39 (1955)
111. Клуюев Ю А и др. *Докл. АН СССР* **240** 1104 (1978); Klyuev Yu A et al. *Sov. Phys. Dokl.* **23** 370 (1978)
112. Shiryaev A A et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **57** 730 (2022)
113. Clark C D, Collins A T, Woods G S, in *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (Ed. J E Field) (London: Academic Press, 1992) p. 35
114. Stachel T et al. *Rev. Miner. Geochem.* **88** 809 (2022)
115. De Corte K et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** 3765 (1998)
116. Cartigny P et al. *Science* **304** 853 (2004)
117. Vlasov I I et al., in *Ultrananocrystalline Diamond* 2nd ed. (Eds O A Shenderova, D M Gruen) (Amsterdam: Elsevier, 2012) p. 291
118. Clark C D, Davey S T *J. Phys. C* **17** 1127 (1984)
119. Бокий Г Б и др. *Природные и синтетические алмазы* (Отв. ред. И И Шафрановский) (М.: Наука, 1986)

120. Orlinskii S B et al. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **3** (1) 63 (2011)
121. Briddon P R, Jones R *Physica B* **185** 179 (1993)
122. Титков С В и др. *Геология и геофизика* (1–2) 455 (2015) <https://doi.org/10.15372/GiG20150126>; Titkov S V et al. *Russ. Geology Geophys.* **56** 354 (2015)
123. Turner S, in *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications* (Ed. J-C Arnault) (Amsterdam: Elsevier, 2017) p. 57
124. Birman J L *Theory of Crystal Space Groups and Lattice Dynamics: Infra-Red and Raman Optical Processes of Insulating Crystals* (Berlin: Springer, 1974) <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69707-4>
125. Nadolinny V, Komarovskikh A, Palyanov Yu *Crystals* **7** 237 (2017)
126. Реутский В Н и др. *Геохимия* **55** (11) 1003 (2017); Reutsky V N et al. *Geochem. Int.* **55** 988 (2017)
127. Goss J P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **26** 145801 (2014)
128. Day M C et al. *Diamond Relat. Mater.* **143** 110866 (2024)
129. Jiang T, Xu K *Carbon* **33** 1663 (1995)
130. Кулакова И И *Физика твердого тела* **46** 621 (2004); Kulakova I I *Phys. Solid State* **46** 636 (2004)
131. Buchatskaya Yu et al. *Radiochim. Acta* **103** (3) 205 (2015)
132. Kudryavtsev O S et al. *Nano Lett.* **22** 2589 (2022)
133. Ekimov E et al. *Nanomaterials* **12** 351 (2022)
134. Hill H G M et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **32** 713 (1997)
135. Andersen A C et al. *Astron. Astrophys.* **330** 1080 (1998)
136. Mutschke H et al. *Astron. Astrophys. J. Lett.* **454** L157 (1995)
137. Mutschke H et al. *Astron. Astrophys.* **423** 983 (2004)
138. Jones A P et al. *Astron. Astrophys.* **416** 235 (2004)
139. Khomich A A et al. *Laser Phys. Lett.* **14** 025702 (2017)
140. Clark C D et al. *Phys. Rev. B* **51** 16681 (1995)
141. Ekimov E A et al. *Diamond Relat. Mater.* **93** 75 (2019)
142. ЕКИМОВ Е А, КОНДРИН М В *УФН* **187** 577 (2017); Ekimov E A, Kondrin M V *Phys. Usp.* **60** 539 (2017)
143. Zaitsev A M *Mater. Sci. Eng. B* **11** 179 (1992)
144. Zaitsev A M *Phys. Rev. B* **61** 12909 (2000)
145. Gippius A A et al. *Physica B+C* **116** 187 (1983)
146. Tkachev V D, Zaitsev A M, Tkachev V V *Phys. Status Solidi B* **129** 129 (1985)
147. Bradac C et al. *Nat. Nanotechnol.* **5** 345 (2010)
148. Vlasov I I et al. *Small* **6** 687 (2010)
149. Terada D et al. *ACS Nano* **13** 6461 (2019)
150. So F T-K et al. *J. Phys. Chem. C* **126** 5206 (2022)
151. Smith B R, Gruber D, Plakhotnik T *Diamond Relat. Mater.* **19** 314 (2010)
152. Bogdanov K V et al. *Materials* **15** 3589 (2022)
153. Vlasov I I et al. *Adv. Mater.* **21** 808 (2009)
154. Vlasov I I et al. *Nat. Nanotechnol.* **9** 54 (2014)
155. Makino Y et al. *Diamond Relat. Mater.* **112** 108248 (2021)
156. Makino Y et al. *Phys. Status Solidi A* **219** 2200342 (2022)
157. Chang H-C et al. *J. Phys. Chem.* **99** 11081 (1995)
158. Cheng C-L et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 3713 (1997)
159. Van Kerckhoven C, Tielens A G G M, Waelkens C *Astron. Astrophys.* **384** 568 (2002)
160. Blades J C, Whittet D C B *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **191** 701 (1980)
161. Aitken D K, Roche P F *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **196** 39P (1981)
162. Baas F et al. *Astrophys. J.* **265** 290 (1983)
163. Geballe T R et al. *Astrophys. J. Lett.* **340** L29 (1989)
164. van der Zwet G P et al. *Astron. Astrophys.* **145** 262 (1985)
165. Roche P F, Allen D A, Bailey J A *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **220** 7P (1986)
166. Acke B, van den Ancker M E *Astron. Astrophys.* **457** 171 (2006)
167. Habart E et al. *Astrophys. J.* **614** L129 (2004)
168. Topalovic R et al. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **372** 1299 (2006)
169. Goto M et al. *Astrophys. J.* **693** 610 (2009)
170. Shiryayev A A et al. *Meteorit. Planet. Sci.* **50** 1005 (2015)
171. Kagi H, Takahashi K, Masuda A *Naturwissenschaften* **77** 531 (1990)
172. Abdullahi I M et al. *Carbon* **164** 442 (2020)
173. Фисенко А В и др. *Геохимия* (5) 677 (1995); Fisenko A V et al. *Geochem. Int.* **33** 145 (1996)
174. Фисенко А В и др. *Астрон. вестн.* **31** 82 (1997); Fisenko A V et al. *Solar Syst. Res.* **31** 73 (1997)
175. Borch E et al. *J. Phys. D* **31** 609 (1998)
176. Cho J-G, Yi B-Y, Kim T-K *Korean J. Med. Phys.* **12** (1) 1 (2001)
177. Симония И А, Михайлов Х М *Астрон. журн.* **83** 1069 (2006); Simonia I A, Mikailov Kh M *Astron. Rep.* **50** 960 (2006)
178. Chang H-C, Chen K, Kwok S *Astrophys. J.* **639** L63 (2006)
179. Chang H-C *J. Phys. Conf. Ser.* **728** 062004 (2016)
180. Darbon S, Perrin J-M, Sivan J-P *Astron. Astrophys.* **348** 990 (1999)
181. Ekimov E A, Lebed Yu B, Kondrin M V *Carbon* **171** 634 (2021)
182. Iakoubovskii K, Adriaenssens G J, Nesladek M *J. Phys. Condens. Matter* **12** 189 (2000)
183. D'Haenens-Johansson U F S et al. *Phys. Rev. B* **84** 245208 (2011)
184. Deshko Y, Gorokhovskiy A A *Low Temp. Phys.* **36** 465 (2010)
185. Shiryayev A A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 21729 (2021)
186. Cherkneff I et al. *Astron. Astrophys.* **357** 572 (2000)
187. Cherkneff I *EAS Publ. Ser.* **60** 175 (2013)
188. Ott U et al. *Publ. Astron. Soc. Australia* **29** (2) 90 (2012)
189. Dworetzky M M, Persaud J L, Patel K *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **385** 1523 (2008)
190. Castelli F, Hubrig S *Astron. Astrophys.* **475** 1041 (2007)
191. Alvarez E et al. *Phys. Scr.* **20** 141 (1979)
192. Shiryayev A A et al., в сб. *Астрономия–2018. XIII Съезд Международной общественной организации "Астрономическое общество"*. Сборник тезисов конф., Москва, 2018 Т. 1 *Современная звездная астрономия–2018* (Под ред. О Ю Малкова и др.) (М.: ИЗМИРАН, 2018) с. 311, <https://doi.org/10.31361/eaas.2018-1.072>

## Diamond phase in space and the possibility of its spectroscopic detection

A.A. Shiryayev

A.N. Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii prosp. 31, korp. 4, 119071 Moscow, Russian Federation  
E-mail: a\_shiryayev@mail.ru

The eventual presence of the diamond carbon allotrope in space is discussed in numerous theoretical and experimental studies. The review summarizes the principal mechanisms of nanodiamond formation and experimental results of spectroscopic and structural investigations of nano- and microdiamonds from meteorites. The size dependence of diamond spectroscopic properties is discussed. Infrared spectroscopy allows detection of C–H bonds on surfaces of hot nanodiamond grains. Spectroscopic observation of nitrogen-related point defects in nanodiamonds is very challenging; moreover, such defects have never been observed in nanodiamonds from meteorites. At the same time, photoluminescence and, eventually, absorption of some impurity-related defects, in particular, of the silicon–vacancy (SiV) center, observed in real meteoritic nanodiamonds opens the possibility of diamond detection in astronomical observations.

**Keywords:** diamond, nanodiamond, meteorites, interstellar dust

PACS numbers: **61.46.–w**, **78.40.–q**, 81.05.ug, 95.85.Jq

Bibliography — 192 references

Received 9 June 2023, revised 21 February 2024

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **194** (6) 600–617 (2024)

*Physics – Uspekhi* **67** (6) (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.02.039656>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.02.039656>