

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 535.375.54+536.331+549.211+549.212

doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.72-87

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ И ИЗУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

С.И. Исаенко, Т.Г. Шумилова

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, 167982, Россия

Аннотация

В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеяния света применяется как один из базовых методов исследований углеродных материалов, однако использующиеся лазерные источники возбуждения в силу высокой интенсивности излучения могут оказывать существенное влияние на характер спектров и поведение самого вещества. С целью выявления особенностей влияния лазерного нагрева непосредственно на анализируемый образец при регистрации спектров комбинационного рассеяния и изучения условий, при которых происходит термическая трансформация вещества, а также для оценки влияния нагрева на итоговые спектральные характеристики нами исследованы природные и техногенные углеродные фазы различной степени структурной упорядоченности: высококристаллический графит, стеклоуглерод, кубический монокристаллический алмаз, гексагональный монокристаллический алмаз (лонсдейлит), ультрананокристаллический алмаз. Определены критические размеры анализируемых частиц для исследованных углеродных материалов. Показано, что контролируемое применение эффекта термического воздействия лазерного излучения может быть использовано для получения детализированных спектроскопических характеристик, проявляющихся при сильном нагреве образцов, а также для раскрытия минеральных индивидов.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, лазерный нагрев, углеродные материалы, высококристаллический графит, стеклоуглерод, лонсдейлит, ультрананокристаллический алмаз, импактиты

Введение

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [1] является мощным инструментом для быстрой фазовой диагностики вещества с минимальной пробоподготовкой [2–4]. В настоящее время КР-спектроскопия применяется как один из базовых методов исследования углеродных материалов и позволяет производить фазовую диагностику *in situ*, что особенно важно для геологических образцов [5–8]. Анализ сдвига полос, а также изменения их полуширины (FWHM – полная ширина на половине максимума) в спектрах комбинационного рассеяния (КР-спектрах) позволяет фиксировать малейшие изменения структуры углеродных материалов. При этом при использовании лазерного излучения для возбуждения комбинационного рассеяния света необходимо предвидеть и учитывать последствия нагрева образца, такие как сдвиг линий и полос

в КР-спектрах исследуемого материала или частичное трансформирование материала в зоне анализа, а, возможно, и возгорание.

Известно, что линии или полосы в КР-спектрах углеродных материалов (УМ) могут смещаться в зависимости от множества факторов, главными из которых являются давление и температура. Под фактором давления подразумевают давление, при котором находится анализируемая область образца, например при *in situ* исследовании минеральных включений и окружающей их матрицы, а также при проведении экспериментов под внешним давлением [9–14].

Под температурным фактором понимается температура образца при регистрации КР-спектра, а также нагрев точки анализируемой области образца под воздействием лазерного пучка в ходе эксперимента [15, 16]. Интенсивность нагрева зависит от заданной мощности возбуждающего излучения, точности фокусировки лазерного пучка, дефектности вещества и размера частиц [9]. Однако недостаточно ясно, каким образом на положение линий КР в спектрах УМ влияет размер анализируемых частиц и характер наноструктуры вещества.

С целью выяснения особенностей влияния нагрева на положение диагностических линий УМ в КР-спектрах во время идентификации образцов нами проведены экспериментальные исследования методом КР-спектроскопии с контролируемой мощностью возбуждающего излучения лазера на основе изучения частиц разных размеров и различной степени структурного упорядочения вещества.

1. Экспериментальная часть

В ходе исследований изучены углеродные материалы графитового и алмазного типов и их агрегаты – стеклоуглерод марки СУ-2000 (производитель – ОАО Новочеркасский электродный завод); цейлонский высококристаллический графит (о. Шри-Ланка); синтетические алмазы марки А380/63; лонсдейлит-содержащие алмазные частицы (Кумдыкольское месторождение, Казахстан); импактные полифазные углеродные частицы (Карская астроблема, Пай-Хой, Россия). Природные углеродные частицы извлекались из пород и концентратов методом термохимического разложения, включающим окисление смесью концентрированной серной кислоты и водного раствора бихромата калия, сплавление нерастворимого остатка в щелочи NaOH при 500 °С и выщелачивание дистиллированной водой [17].

Анализ образцов методом КР-спектроскопии был проведен в ЦКП «Геонаука» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар) на КР-спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Условия съемки: решетка спектрографа – 600, 1800 шт./мм, конфокальное отверстие – 300, 500 мкм, щель спектрометра – 100 мкм, объектив х50, х100, время экспозиции КР-спектра – 1–30 с, количество циклов накопления сигнала – 10. Для проведения экспериментов были задействованы 2 лазера: He-Ne 632.8 нм ($P_{\max} = 20$ мВт) и Ar^+ 488, 514.5 нм ($P_{\max} = 200$ мВт). Регулировка интенсивности лазерного излучения осуществлялась фильтрами оптической плотности D1, D2 и D3, позволявшими ослаблять воздействие лазера на анализируемую область образца при проведении исследований с шагом кратным 10, то есть максимальная мощность уменьшалась в 10, 100, 1000 раз соответственно. В процессе исследований анализировался сдвиг полос УМ в зависимости от размера анализируемых частиц и от мощности возбуждающего лазерного излучения.

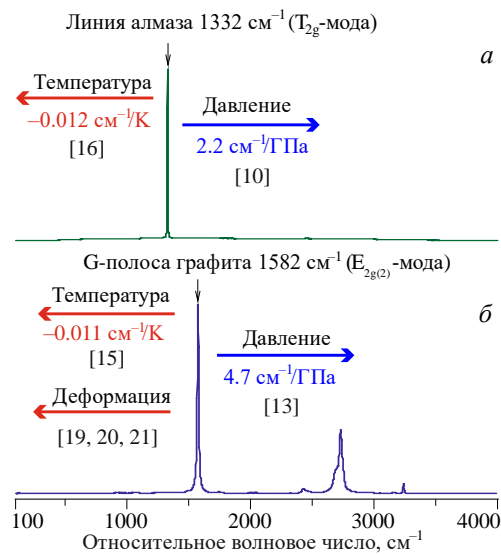


Рис. 1. Направление сдвига относительного волнового числа (стрелки) и соответствующие ему коэффициенты смещения основных диагностических линий алмаза (а) и графита (б) в зависимости от величины приложенного внешнего давления или температуры

2. Результаты исследований

Прежде чем перейти к результатам проведенных исследований, представим описание основных линий в КР-спектрах углеродных материалов на примере графита и алмаза и рассмотрим возможные причины их сдвига.

Поведение полос в КР-спектрах УМ графитоподобного типа. Одной из важных структурных характеристик графитоподобных УМ (sp^2 -углерод) является положение G-полосы в КР-спектре, которое в зависимости от ряда причин может смещаться в сторону как увеличения относительного волнового числа (высокочастотная область, «синий» сдвиг), так и его уменьшения (низкочастотная область, «красный» сдвиг) (рис. 1). G-полоса связана с фундаментальной рамановской модой $E_{2g(2)}$ [3, 15], отвечающей за колебания атомов углерода внутри слоя графита. Как правило, КР-спектр графитоподобного УМ содержит интенсивную G-полосу с максимумом в диапазоне $1570\text{--}1610\text{ см}^{-1}$ [5], для высококристаллического графита ее положение составляет 1582 см^{-1} [5, 15].

Экспериментально Дж. Сандлер [18] установил зависимость, согласно которой положение G-полосы графита сдвигается в высокочастотную область на 4.6 см^{-1} на каждый ГПа воздействия внешнего давления, М. Ханфланд ранее получил похожее значение – $4.7\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ [13]. Таким образом, если при нормальных условиях положение G-полосы составляет 1582 см^{-1} [2], то при давлении 3 ГПа, согласно [13, 18], ее положение составит 1595 см^{-1} . Этот эффект позволяет оценивать остаточное напряжение включений графита в алмазе по сдвигу G-полосы [9, 12, 14].

Сдвиг G-полосы в низкочастотную область может быть вызван внешним температурным нагревом, нагревом лазером в процессе накопления КР-спектра при малом размере частиц или наноструктурном состоянии, включая нанокристалличность, дефектность и деформационное искривление графеновых слоев.

Е. Образцова [19] установила положение G-полосы 1572 см^{-1} , указывающее на кривизну оболочек луковично-подобного углерода (рис. 1). И. Робинсон при исследовании влияния деформации на различные виды углеродных волокон установил зависимость «красного» сдвига G-полосы (рис. 1) от величины приложенной деформации [20]. Т. Мохьюдин при изучении монослоев графена также установил прямую связь между сдвигом G-полосы и величиной приложенной одноосной деформации [21].

Сдвиг G-полосы в низкочастотную область, вызванный нагревом при увеличении мощности лазера от 1 до 36 мВт, из эксперимента Х. Каги [22], составил 9 см^{-1} . П. Тан (рис. 1) получил коэффициент сдвига G-полосы высокоориентированного пиролитического графита: $-0.011 \text{ см}^{-1}/\text{К}$ [15]. Таким образом, при нагревании образца на 1000 К положение G-полосы в КР-спектре уменьшается на 11 см^{-1} с 1582 до 1571 см^{-1} .

Кроме G-полосы в спектре УМ в диапазоне $1330\text{--}1360 \text{ см}^{-1}$ также наблюдается D-полоса, ее название произошло от слова “disordered” (разупорядоченный). Согласно [5], интенсивность D-полосы сопоставима с интенсивностью G-полосы в КР-спектрах слабоупорядоченного УМ, а с ростом упорядоченности интенсивность D-полосы устремляется к нулю. Согласно А. Феррари [3], D-полосу связывают с дышащими модами колец из шести атомов углерода, требующими дефект для их активации. Кроме того, D-полоса связана с поперечным оптическим фононом (ТО) вокруг угла К зоны Бриллюэна, активируется двойным резонансом и ее зависимость от энергии возбуждения происходит за счет аномалии Кона в точке К [3].

Поведение полос в КР-спектрах УМ алмазного типа. Основной спектроскопической характеристикой алмаза (sp^3 -углерода) является положение трижды вырожденной моды T_{2g} (1332 см^{-1} при н. у.), которое в зависимости от ряда причин может меняться (рис. 1).

Экспериментально был получен коэффициент сдвига линии алмаза в КР-спектрах в зависимости от приложенного внешнего давления, его величина составила $2.2 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ [10, 11]. Так, смещение линии 1332 см^{-1} в положение 1334 см^{-1} свидетельствует о давлении в 0.9 ГПа . К примеру, по сдвигу положения моды T_{2g} при исследовании минеральных включений в алмазе может оцениваться остаточное напряжение матрицы алмаза вокруг включения [9].

Смещение в низкочастотную область T_{2g} -моды алмаза может быть вызвано внешним нагревом образца и/или нагревом лазером в процессе регистрации КР-спектра. Интенсивность нагрева частиц алмаза может быть оценена по коэффициенту температурного сдвига моды T_{2g} , рассчитанному Е. Зубулис (рис. 1) и составляющему $-0.012 \text{ см}^{-1}/\text{К}$ [16]. Например, нагрев до 900 К смещает диагностическую линию 1332 см^{-1} в положение 1325 см^{-1} [16], при этом наибольшее смещение наблюдается у нанокристаллических алмазов [23].

С учетом сдвига линий, зависящего от интенсивности нагрева непосредственно во время регистрации КР-спектров, нами проведены исследования углеродных частиц разных размеров и разной степени структурной упорядоченности. С помощью метода КР-спектроскопии с контролируемой мощностью возбуждающего лазерного излучения нами были получены следующие результаты.

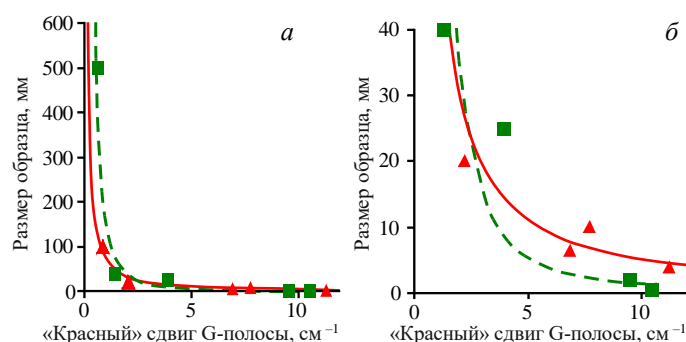


Рис. 2. Характеристики «красного» сдвига G-полосы в КР-спектре цейлонского графита: *a* – зависимость сдвига G-полосы от размера анализируемых частиц при максимальной мощности лазеров; *б* – увеличенный участок области малых размеров частиц. Обозначения: квадратный маркер и пунктирная линия – возбуждение лазером 514.5 нм ($P = 100$ мВт), треугольный маркер и сплошная линия – возбуждение 632.8 нм ($P = 20$ мВт)

2.1. Высококristаллический графит. Для установления зависимости сдвига G-полосы от величины размера анализируемых частиц кристаллического высокоупорядоченного цейлонского графита нами была произведена регистрация КР-спектров частиц, отличающихся по размерам, при возбуждении лазерами 632.8 и 514.5 нм разной мощности.

В результате были получены данные по положениям G-полосы в КР-спектрах для двух значений мощности каждого лазера – для максимальной и уменьшенной в 10 раз. При этом для лазера 632.8 нм мощность составила 20 и 2 мВт соответственно, для лазера 514.5 нм – 100 и 10 мВт. На рис. 2, *a* представлены графики термостимулированного сдвига G-полосы в низкочастотную область от первоначального положения в зависимости от размера анализируемых частиц графита от 1 до 500 мкм. На рис. 2, *б* для детализации приведена увеличенная область графика для частиц размером менее 40 мкм. Согласно экспериментальным данным максимальный сдвиг G-полосы 11–12 см⁻¹ наблюдается в спектрах частиц с размерами 1–4 мкм. В КР-спектрах частиц крупнее 100 мкм значение сдвига находится на уровне приборной погрешности измерений (около 1 см⁻¹).

Таким образом, использование лазера 632.8 нм мощностью менее 2 мВт или лазера 514.5 нм мощностью менее 20 мВт при диагностике образцов позволяет свести влияние температурного нагрева частиц высококristаллического графита микрометровой размерности к минимуму.

2.2. Стеклоуглерод СУ-2000. Для оценки влияния мощности лазерного излучения на положение диагностических линий в КР-спектре слабоупорядоченного вещества нами были исследованы крупные осколки стеклоуглерода поперечным размером около 5 мм. Исследования частиц микрометрового размера и лазеров разных длин волн планируется представить в отдельной работе.

При различной заданной мощности возбуждающего излучения лазера нами был получен следующий результат. Ступенчатое увеличение мощности лазера от 2 мВт до максимальной величины 200 мВт (рис. 3, *a*) привело к сдвигу характеристических полос в КР-спектрах стеклоуглеродных частиц в сторону уменьшения

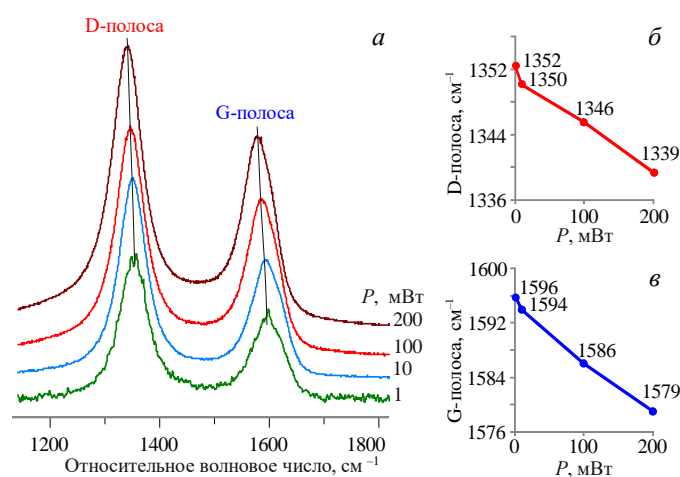


Рис. 3. Данные КР-спектроскопии стеклоглуглерода СУ-2000: *а* – КР-спектры стеклоглуглерода в зависимости от мощности (P) лазера (λ 514.5 нм); *б* – зависимость «красного» сдвига D-полосы от мощности лазера; *в* – зависимость «красного» сдвига G-полосы от мощности лазера

относительного волнового числа: D-полосы с 1352 до 1339 см⁻¹ (рис. 3, б) и G-полосы с 1596 до 1579 см⁻¹ (рис. 3, в). Таким образом, максимальный сдвиг, вызванный нагревом образцов в процессе регистрации КР-спектров, составил 13 см⁻¹ для D-полосы и 17 см⁻¹ для G-полосы. Визуально следов горения либо оплавления образца, приводящего к образованию кратеров на поверхности, зафиксировано не было, вероятно, из-за большого размера частиц относительно микрометрового пятна лазера.

Таким образом, было установлено, что мощность лазера оказывает заметное влияние на положение D- и G-полос в КР-спектрах стеклоглуглерода, что, несомненно, должно учитываться для корректной интерпретации положения полос углеродных материалов. Однако для проведения фазовой диагностики на качественном уровне, когда скорость получения спектров является приоритетной по отношению к точности положения линий, можно использовать повышенную мощность возбуждающего излучения, принимая во внимание, что такие спектры не могут быть использованы для количественного анализа с целью более детальной интерпретации структурного состояния вещества.

2.3. Алмаз. Для установления зависимости сдвига моды T_{2g} алмаза (1332 см⁻¹) от мощности лазера в КР-спектрах частиц микрометрового размера была произведена регистрация КР-спектров при возбуждении лазером 514.5 нм с использованием фильтров оптической плотности разных значений [24]. В качестве тестового материала были использованы обломки измельченного монокристалла синтетического алмаза марки АЗ 80/63. Три обломка размером примерно 1 мкм и один около 10 мкм были подвергнуты воздействию лазерного излучения мощностью 1, 10 и 100 мВт.

Положение и полуширина линии алмаза в КР-спектрах исследованных обломков синтетического алмаза в зависимости от мощности возбуждающего излучения отображены в табл. 1. Как следует из эксперимента, при увеличении

Табл. 1

«Красный» сдвиг T_{2g} -моды (1332 см^{-1}) в зависимости от размера обломков синтетического алмаза и мощности излучения лазера 514.5 нм

№	Размер частицы, мкм	Мощность лазера, мВт	Положение моды T_{2g} , см^{-1}	«Красный» сдвиг моды T_{2g} , см^{-1}
1	1	1	1332.0	0
		10	1331.9	0.1
		100	1331.3	0.7
2	1	1	1332.0	0
		10	1329.4	0.6
		100	образец сгорел	образец сгорел
3	1	1	1332.0	0
		10	1329.8	0.2
		100	образец сгорел	образец сгорел
4	10	1	1332.0	0
		10	1331.8	0.2
		100	нет данных	нет данных

мощности лазера с 1 до 10 мВт положение линии алмаза крупностью 1 мкм незначительно сдвигается в коротковолновую область от стандартного положения 1332.0 до 1329.4 – 1329.8 см^{-1} . При дальнейшем увеличении мощности в 10 раз (до 100 мВт) обломки мгновенно сгорают, что отображается в уменьшении интенсивности сигнала КР вплоть до его полного исчезновения непосредственно в процессе регистрации, а также при визуальном контроле через видеокамеру микроскопа после окончания записи спектров.

Таким образом, для минимизации нагрева лазером частиц алмаза размером, составляющим первые микрометры, следует использовать лазер мощностью не более 1 мВт, увеличение мощности излучения до 10 мВт приводит к сдвигу линии алмаза на 2.6 см^{-1} , что, согласно Е. Зубулис [16], соответствует нагреву алмаза на 217 К. Следует особо отметить, что для относительно крупных частиц алмаза ($> 10 \text{ мкм}$) термостимулированное смещение полосы не наблюдается.

2.4. Лонсдейлит-содержащие частицы. В процессе отработки методики диагностики лонсдейлита методом КР-спектроскопии нами были исследованы препараты, в которых ранее с помощью комплекса высокоразрешающих методов были установлены лонсдейлит-содержащие и обособленные лонсдейлитовые частицы среди углеродной минерализации Кумдыкольского месторождения алмазов (Казахстан) [24, 25].

Методом КР-спектроскопии было проанализировано несколько десятков частиц. В спектрах были зарегистрированы как типичные линии кубического алмаза (узкая симметричная линия T_{2g} 1332 см^{-1}), так и слабо сместившиеся линии на первые см^{-1} , а также асимметричные линии алмаза – уширенные, раздвоенные, сильно сдвинутые в коротковолновую область [24]. В процессе изучения алмазных частиц нами была разработана методика динамической регистрации КР-спектров лонсдейлита [24]. Суть методики заключается в первоначальной регистрации спектра при малой мощности возбуждающего излучения – 1 мВт, а затем последовательной регистрации серии спектров с минимальным временным интервалом между спектрами при увеличенной до 10 мВт мощности лазера.

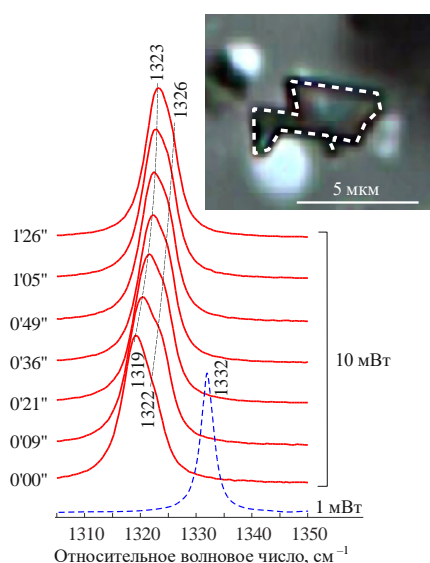


Рис. 4. КР-спектры лонсдейлитовой углеродной частицы D0-B4-P30 при динамической схеме регистрации: пунктирная линия – КР-спектр при мощности лазера 1 мВт (линия 1332 см^{-1}). Сплошными линиями отображены спектры, зарегистрированные в определенные промежутки времени (время указано слева в формате мин(°)сек(°)) при увеличенной в 10 раз мощности лазера, вверху справа представлено оптическое изображение частицы, пунктирной линией подчеркнуты контуры частицы

На рис. 4 показан один из КР-спектров частицы D0-B4-P30, полученных в динамическом режиме. При начальных условиях (1 мВт) в спектре зарегистрирована лишь линия 1332 см^{-1} с полушириной 2.9 см^{-1} . После увеличения мощности возбуждающего излучения линия 1332 см^{-1} смещается в низкочастотную область и уширяется с образованием «синего» плеча, в ней отчетливо выделяются две компоненты – 1319 см^{-1} (FWHM 5.7 см^{-1}) и 1322 см^{-1} (4.5 см^{-1}), которые уже через 1 мин 26 с смещаются обратно в длинноволновую область – на 4 и 3 см^{-1} соответственно. За время эксперимента была произведена регистрация семи спектров, на основании которых можно констатировать, что конечное положение компонент и соответствующая им полуширина приобретают следующие значения – 1323 см^{-1} (5.1 см^{-1}) и 1325 см^{-1} (3.7 см^{-1}) соответственно.

Более продолжительное воздействие лазером на частицы в одних случаях приводило к их выгоранию, что отражалось в быстром падении интенсивности линий алмаза в КР-спектре до нуля, а также в исчезновении самих частиц при визуальном контроле после эксперимента. В других случаях при длительном нагреве наблюдалось исчезновение асимметричных компонент алмазной линии, что, вероятно, могло быть связано с исчезновением лонсдейлитовой составляющей в частице в связи с вероятной ее трансформацией в более устойчивую кубическую фазу алмаза.

Использование нагрева лазером до критической температуры при интервальной регистрации массива КР-спектров в одной и той же точке образца позволило получить различающиеся для лонсдейлита и алмаза спектроскопические характеристики, позволяющие идентифицировать подобные фазы в дальнейшем методом динамической регистрации.

2.5. Агрегаты нанокристаллического алмаза со стеклоуглеродом. В качестве полифазных агрегатов углеродных фаз с разными теплофизическими свойствами нами изучены апоугольные нанокристаллические алмазы импактного происхождения [26–29], покрытые оболочкой из стеклоподобного углерода [17]. Исследованные частицы представляют собой нерастворимые в кислотах и щелочах угловатые обломки углеродного вещества, с поверхности характеризуются черным цветом с легким голубоватым оттенком, имеют слегка жирноватый блеск. По своим оптическим свойствам похожи на описанные ранее высокобарные продукты импактного преобразования, названные В.А. Езерским тогоритами [26, 28].

Регистрация спектров осуществлялась при возбуждении КР лазером 488 нм, при котором вклад фоновой люминесценции в итоговый спектр оказался значительно ниже по сравнению с возбуждением лазерами 514.5 и 632.8 нм. Первоначально были зарегистрированы КР-спектры на малой мощности лазера – 0.1 мВт (рис. 5, а, 0'00") для максимального уменьшения термического воздействия лазера на образец. В спектрах первой регистрации при декомпозиции сверткой функций Гаусса – Лоренца в программе LabSpec 5.39 выделены полосы стеклоподобного углерода: D-полоса (1360 см^{-1} , FWHM 95 см^{-1}), G-полоса (1596 см^{-1} FWHM 67 см^{-1}), а также полосы $1174, 1497, 1620 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, б, 0.1 мВт).

Далее образец KR-15-41-P14 был подвергнут воздействию лазерного излучения с небольшим повышением мощности – до 1 мВт (рис. 5, а, 6'00", 1 мВт). В спектрах появилось ощутимое смещение основных полос в коротковолновую область, свидетельствующее о значительном нагреве: D-полоса сместилась на 5 см^{-1} в положение 1355 см^{-1} (FWHM 94 см^{-1}) и G-полоса сдвинулась на 9 см^{-1} в положение 1587 см^{-1} (FWHM 71 см^{-1}).

После увеличения мощности лазера до 10 мВт (рис. 5, а) в период 7'11"–13'52" зарегистрированы последовательно четыре спектра через 2 мин без прекращения лазерного нагрева. На данном этапе эксперимента в КР-спектре наблюдается появление помимо D- и G-полос линии T_{2g} -моды кристаллического алмаза 1322 см^{-1} (FWHM 14 см^{-1}). При этом зафиксированный «красный» сдвиг G-полосы на 18 см^{-1} (с 1596 до 1578 см^{-1}) свидетельствует о критическом термическом воздействии во время регистрации спектров (рис. 5, б, 10 мВт), которое также приводит к сдвигу и линии алмаза от 1332 см^{-1} до наблюдаемого положения 1322 см^{-1} . Нагрев стеклоуглеродной оболочки, рассчитанный по сдвигу G-полосы на 18 см^{-1} , согласно [16], соответствует температуре около 1900 К, что является критическим для оболочки стеклоуглерода, так как при этой температуре в атмосфере воздуха он мгновенно выгорает, и алмазное ядро вскрывается. В свою очередь, сдвиг линии алмаза на 10 см^{-1} свидетельствует о нагреве алмаза до температуры примерно 1100 К, что является недостаточным для сжигания алмаза. Визуально прожиг стеклоуглеродной оболочки (рис. 5, б, нижняя вставка) также был зафиксирован через камеру микроскопа – на фоне черного образца в области лазерного воздействия отчетливо появляется побелевшая область (рис. 5, б, верхняя вставка). Описанное явление прожигания стеклоуглеродной оболочки нами наблюдалось и на других частицах, аналогичных по размеру, специфике окраски и морфологии.

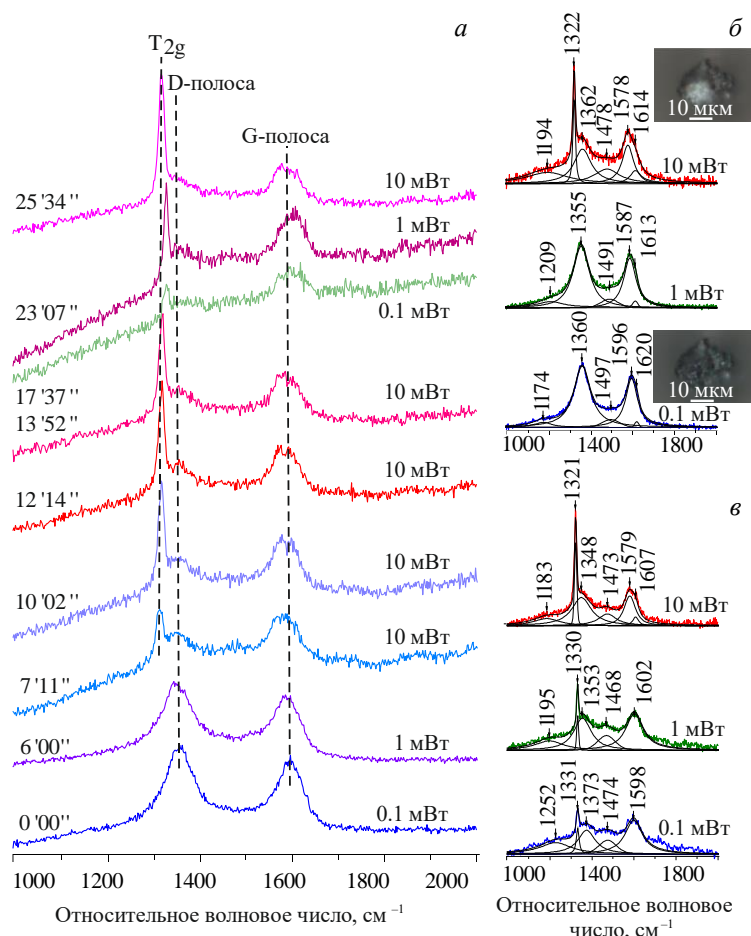


Рис. 5. КР-спектры нанокристаллического алмаза в стеклоуглеродной оболочке в эксперименте по прожигу оболочки: *a* – КР-спектры для частицы KR-15-41-P14 при разной мощности лазера (488 нм) во время регистрации спектров (снизу вверх), слева показано время от начала эксперимента (мин(')сек(")), справа отражена мощность лазера; *б* – детализованные КР-спектры частицы KR-15-41-P14 при разной мощности лазера в начале эксперимента с разложением на компоненты, внизу приведено оптическое изображение исходной частицы, вверху – после воздействия лазера; *в* – повторные детализованные КР-спектры после температурного прожига оболочки стеклоуглерода при разной мощности лазера в той же точке анализа

Далее облучение лазером было остановлено на несколько минут, после чего проведен повторный эксперимент в той же точке образца, где произошел прожиг оболочки стеклоуглерода. При мощности лазера 0.1 мВт положение линии алмаза составило 1331 см^{-1} , ее полуширина 16 см^{-1} (рис. 5, *в*, 0.1 мВт), что с учетом погрешности соответствует стандартному положению линии алмаза при нормальных условиях. Затем мощность была вновь увеличена до 1 мВт , после чего наблюдался незначительный «красный» сдвиг линии алмаза до положения 1330 см^{-1} (полуширина 10 см^{-1}), свидетельствующий о его небольшом нагреве. После увеличения мощности лазера до 10 мВт линия алмаза вновь претерпевает большой «красный» сдвиг до 1321 см^{-1} , полуширина линии составляет 13 см^{-1} .

Последнее говорит о существенном нагреве алмаза вследствие его нанокристаллического строения – размер кристаллитов, по данным предыдущего исследования [29], составляет около 20–30 нм.

Таким образом, методом контролируемого лазерного нагрева в процессе регистрации КР-спектров нами было установлено, что образцы углеродного вещества черного цвета, имеющие, по данным В.А. Езерского [26, 28], промежуточное состояние между углем и алмазом (тогориты), являются сростками алмаза и стеклоподобного углерода.

Заключение

Проведенные исследования углеродных материалов методом КР-спектроскопии с лазерным источником возбуждения позволили установить особенности термического воздействия лазера на образцы УМ разной степени структурной упорядоченности и размеров. В зависимости от параметров мощности лазерного источника и времени экспозиции происходят «красный» сдвиг и расщепление линий и полос в КР-спектрах, фазовые трансформации и выгорание вещества.

Установлено, что для корректной идентификации УМ методом КР-спектроскопии требуется учитывать возможность сдвига диагностических линий вследствие температурного нагрева, определяемого интенсивностью энергетического воздействия. Контролировать мощность лазера необходимо при изучении монокристалльных алмазных частиц с критическим размером около 1 мкм и менее, а также при исследовании нанокристаллических и ультрананокристаллических алмазов, для которых критический размер анализируемых частиц составляет около 10 мкм. Для графита критическим размером частиц является величина около 4 мкм, менее которой наблюдается существенное влияние лазерного нагрева на положение диагностической G-полосы.

Как было выяснено в ходе эксперимента, отчетливое влияние нагрева проявляется при размерах анализируемых частиц УМ, составляющих первые микрометры. Для диагностики лонсдейлита в сростании с кубическим алмазом возможно расщепление линий с проявлением полос лонсдейлита при создании околокритических температурных условий. Околокритические и критические условия лазерного воздействия могут быть использованы для вскрытия полифазных сростков, например стеклоуглерода и нанокристаллического алмаза.

Благодарности. Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР № АААА-А17-117121270036-7) ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. *Raman C., Krishnan K.* A new type of secondary radiation // *Nature*. – 1928. – V. 121 – P. 501–502. – doi: 10.1038/121501c0.
2. *Ferrari A.C., Robertson J.* Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Philos. Trans. R. Soc., A*. – 2004. – V. 362, No 1824. – P. 2477–2512. – doi: 10.1098/rsta.2004.1452.
3. *Ferrari A., Basko D.* Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nat. Nanotechnol.* – 2013. – V. 8. – P. 235–246. – doi: 10.1038/nnano.2013.46.

4. *Edwards H.G., Hutchinson I.B., Ingleby R., Parnell J., Vitek P., Jehlička J.* Raman spectroscopic analysis of geological and biogeological specimens of relevance to the ExoMars mission // *Astrobiology*. – 2013. – V. 13, No 6. – P. 543–549. – doi: 10.1089/ast.2012.0872.
5. *Wopenka B., Pasteris J.D.* Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // *Am. Mineral.* – 1993. – V. 78, No 5–6. – P. 533–557.
6. *Krishna R., Unsworth T.J., Edge R.* Raman Spectroscopy and Microscopy. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – Elsevier, 2016. – doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03091-5.
7. *Mestl G.* In situ Raman spectroscopy – a valuable tool to understand operating catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V. 158, No 1. – P. 45–65. – doi: 10.1016/S1381-1169(00)00042-X.
8. *Nasdala L., Hofmeister W., Harris J.W., Glinnemann J.* Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps // *Am. Mineral.* – 2005. – V. 90, No 4. – P. 745–748. – doi: 10.2138/am.2005.1690.
9. *Исаенко С.И., Шумилова Т.Г.* Особенности определения остаточных напряжений в алмазе с помощью рамановской спектроскопии включений углеродного вещества // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН*. – 2018. – № 10. – С. 47–55. – doi: 10.19110/2221-1381-2018-10-47-55.
10. *Akahama Y., Kawamura H.* Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range // *High Pressure Res.* – 2007. – V. 27, No 4. – P. 473–482. – doi: 10.1080/08957950701659544.
11. *Boppart H., van Straaten J., Silvera I.F.* Raman spectra of diamond at high pressures // *Phys. Rev. B*. – 1985. – V. 32, No 2. – P. 1423–1425. – doi: 10.1103/PhysRevB.32.1423.
12. *Glennemann J., Kusaka K., Harris J.W.* Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond // *Z. Kristallogr.* – 2003. – V. 218, No 11. – P. 733–739. – doi: 10.1524/zkri.218.11.733.20302.
13. *Hanfland M., Beister H., Syassen K.* Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes // *Phys. Rev. B*. – 1989. – V. 39, No 17. – P. 12598–12603. – doi: 10.1103/PhysRevB.39.12598.
14. *Korsakov A.V., Toporski J., Dieing T., Yang J., Zelenovskiy P.S.* Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds // *J. Raman Spectrosc.* – 2015. – V. 46, No 10. – P. 880–888. – doi: 10.1002/jrs.4738.
15. *Tan P.H., Deng Y.M., Zhao Q.* Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 58, No 9. – P. 5435–5439. – doi: 10.1103/PhysRevB.58.5435.
16. *Zouboulis E.S., Grimsditch M.* Raman scattering in diamond up to 1900 K // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V. 43, No 15. – P. 12490–12493. – doi: 10.1103/PhysRevB.43.12490.
17. *Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Makeev B.A.* After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds // *Eur. J. Mineral.* – 2018. – V. 30, No 1. – P. 61–76. – doi: 10.1127/ejm/2018/0030-2715.
18. *Sandler J., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Halsall M.P., Montes-Morán M.A., Cooper C.A., Young R.J.* Variations in the Raman peak shift as a function of hydrostatic pressure for various carbon nanostructures: A simple geometric effect // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 67, No 3. – Art. 035417, P. 1–8. – doi: 10.1103/PhysRevB.67.035417.
19. *Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Kuznetsov V.L., Butenko Y.V., Chuvilin A.L.* Raman identification of onion-like carbon // *Carbon*. – 1998. – V. 36, No 5–6. – P. 821–826. – doi: 10.1016/S0008-6223(98)00014-1.

20. *Robinson I.M., Zakikhani M., Day R.J., Young R.J., Galiotis C.* Strain dependence of the Raman frequencies for different types of carbon fibres // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1987. – V. 6, No 10. – P. 1212–1214. – doi: 10.1007/bf01729187.
21. *Mohiuddin T.M.G., Lombardo A., Nair R.R., Bonetti A., Savini G., Jalil R., Bonini N., Basko D.M., Galiotis C., Marzari N., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C.* Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, No 20. – Art. 205433, P. 1–8. – doi: 10.1103/PhysRevB.79.205433.
22. *Kagi H., Tsuchida I., Wakatsuki M., Takahashi K., Kamimura N., Iuchi K., Wada H.* Proper understanding of down-shifted Raman spectra of natural graphite: Direct estimation of laser-induced rise in sample temperature // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1994. – V. 58, No 16. – P. 3527–3530. – doi: 10.1016/0016-7037(94)90104-X.
23. *Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N., Orwa J.O., Bursill L.A., Peng J.L.* The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 332, No 1–2. – P. 93–97. – doi: 10.1016/S0009-2614(00)01236-7.
24. *Исаенко С.И., Шумилова Т.Г.* Термостимулированное расщепление КР-активных мод лонсдейлита // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН.* – 2011. – № 9. – С. 29–33.
25. *Shumilova T.G., Mayer E., Isaenko S.I.* Natural monocrystalline lonsdaleite // *Dokl. Earth Sci.* – 2011. – V. 441, Pt. 1. – P. 1552–1554. – doi: 10.1134/S1028334X11110201.
26. *Езерский В.А.* Ударно-метаморфизованное углистое вещество в импактитах // *Метеоритика.* – 1982. – Вып. 41. – С. 134–140.
27. *Shumilova T.G., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Isaenko S.I., Vasil'ev E.A., Svetov S.A., Chazhengina Y., Kovalchuk N.S.* Karite – diamond fossil: A new type of natural diamond // *Geosci. Front.* – 2020. – V. 11, No 4. – P. 1163–1174. – doi: 10.1016/j.gsf.2019.09.011.
28. *Yezerkiy V.A.* High pressure polymorphs produced by the shock transformation of coals // *Int. Geol. Rev.* – 1986. – V. 28, No 2. – P. 221–228. – doi: 10.1080/00206818609466264.
29. *Уляшев В.В., Шумилова Т.Г., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.* Наноструктурные особенности углеродных полифазных агрегатов апоугольных продуктах импактного метаморфизма // *Вестн. ИГ Коми НЦ УрО. Сыктывкар* – 2018. – № 8. – С. 26–33. – doi: 10.19110/2221-1381-2018-8-26-33.

Поступила в редакцию
16.11.2020

Исаенко Сергей Иванович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
ул. Первомайская, д. 54, г. Сыктывкар, 167982, Россия
E-mail: s.i.isaenko@gmail.com

Шумилова Татьяна Григорьевна, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией минералогии алмаза

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
ул. Первомайская, д. 54, г. Сыктывкар, 167982, Россия
E-mail: tg_shumilova@mail.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.72-87

**Thermally Stimulated and Dynamic Effects
in Identification and Study of Carbon Materials by Raman Spectroscopy***S.I. Isaenko**, *T.G. Shumilova****Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Syktyvkar, 167982 Russia*E-mail: **s.i.isaenko@gmail.com*, ***tg_shumilova@mail.ru*

Received November 16, 2020

Abstract

In this paper, the aspects of studying micron-sized carbon material substances using Raman spectroscopy with laser excitation were discussed. The relevance of the study is determined by the fact that the positions of diagnostic lines in the Raman spectra of carbon materials are significantly affected as the analyzed sample region is heated during the process of spectra recording, thereby resulting in a shift of the diagnostic lines and bands, up to the burnout of the analyzed particle region or to the complete combustion of the sample. To assess the influence of the laser radiation power on the position of diagnostic lines in the Raman spectra of carbon materials, we studied the position of the lines depending on the laser power and sample size of both natural and man-made carbon phases of various structures: highly crystalline graphite, glassy carbon, cubic monocrystalline diamond, hexagonal monocrystalline diamond (lonsdaleite), and ultrananocrystalline diamond. The study was performed by Raman spectroscopy with the use of a high-resolution LabRam HR800 microspectrometer (Horiba, Jobin Yvon). For mono-, nano-, and ultrananocrystalline diamonds, a number of examples were provided to demonstrate that the exciting laser power during Raman spectroscopy measurements of carbon materials must be especially carefully monitored in particles of 10 μm or less in size. For highly crystalline graphite particles, the laser power must be controlled in samples smaller than 4 μm in size. When the Raman spectra were registered during the controlled laser heating, it was found that the samples of a black carbon variety between coal and diamond (described as togorite by V.A. Yezersky V.A. (1986)) had intergrowths of diamond and glassy carbon, a diamond core with a glass-like carbon shell. The results obtained show that the controlled use of the thermal effect of laser radiation can be helpful in identification of the detailed spectroscopic characteristics that occur during the intensive heating of samples, as well as in recovering mineral individuals from aggregates.

Keywords: Raman spectroscopy, laser heating, carbon materials, glassy carbon, highly crystalline graphite, lonsdaleite, ultrananocrystalline diamond, impactites

Acknowledgments. The study was performed as part of the R&D project of the state assignment (SR no. AAAA-A17-117121270036-7) for Institute of Geology, Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences.

Figure Captions

Fig. 1. Shift of the relative wave number (arrows) and the corresponding coefficients of displacement of the main diagnostic lines for diamond (*a*) and graphite (*b*) depending on the external pressure or temperature.

Fig. 2. Red shift characteristics of the G-band in the Raman spectrum of the Ceylon graphite: *a* – dependence of the G-band shift on the size of particles under the maximum laser power; *b* – enlarged region of the area with small-sized particles. Designations: square markers and dashed line – laser excitation of 514.5 nm ($P = 100$ MW); triangular marker and solid line – laser excitation of 632.8 nm ($P = 20$ MW).

Fig. 3. Data of the Raman spectroscopy for glassy carbon (GC 2000): *a* – Raman spectra of glassy carbon depending on the power (P) of laser ($\lambda = 514.5$ nm); *b* – dependence of the red shift of the D-band on the laser power; *c* – dependence of the red shift of the G-band on the laser power.

Fig. 4. Raman spectra of the lonsdaleite particle (D0-B4-P30) in case of the dynamic registration scheme. Dashed line – Raman spectrum at the laser power of 1 MW (1332 cm^{-1} line). Solid lines – spectra registered at certain time intervals (time (min(")sec(") is given on the left) with the laser power increased up to 10 times. An optical image of the particle is given at the upper right; dashed line shows the particle contours.

Fig. 5. Raman spectra of nanocrystalline diamond in a glass-like carbon shell during the experiment on shell burning: *a* – Raman spectra of the KR-15-41-P14 particle at different laser power values (488 nm) during the registration of spectra (from bottom to top), time interval (min(")sec(") from the beginning of the experiment is given on the left, laser power is indicated on the right; *b* – detailed Raman spectra of the KR-15-41-P14 particle at different laser power values in the beginning of the experiment with the break-down into components, an optical image of the source particle is given below, an image of the same particle after the laser impact is provided at the top; *c* – recurrent detailed Raman spectra after the glassy-carbon shell burning at different laser power values for the same analysis stage.

References

1. Raman C., Krishnan K. A new type of secondary radiation. *Nature*, 1928, vol. 121, pp. 501–502. doi: 10.1038/121501c0.
2. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2004, vol. 362, no. 1824, pp. 2477–2512. doi: 10.1098/rsta.2004.1452.
3. Ferrari A., Basko D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, vol. 8, pp. 235–246. doi: 10.1038/nnano.2013.46.
4. Edwards H.G., Hutchinson I.B., Ingleby R., Parnell J., Vitek P., Jehlička J. Raman spectroscopic analysis of geological and biogeological specimens of relevance to the ExoMars mission. *Astrobiology*, 2013, vol. 13, no. 6, pp. 543–549. doi: 10.1089/ast.2012.0872.
5. Wopenka B., Pasteris J.D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Am. Mineral.*, 1993, vol. 78, nos. 5–6, pp. 533–557.
6. Krishna R., Unsworth T.J., Edge R. *Raman Spectroscopy and Microscopy, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03091-5.
7. Mestl G. In situ Raman spectroscopy – a valuable tool to understand operating catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, vol. 158, no. 1, pp. 45–65. doi: 10.1016/S1381-1169(00)00042-X.
8. Nasdala L., Hofmeister W., Harris J. W., Glinnemann J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *Am. Mineral.*, 2005, vol. 90, no. 4, pp. 745–748. doi: 10.2138/am.2005.1690.
9. Isaenko S.I., Shumilova T.G. Determination of residual stresses in diamond using Raman spectroscopy of carbon inclusions. *Vestn. IG Komi NTs Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk*, 2018, no. 10, pp. 47–55. doi: 10.19110 / 2221-1381-2018-10-47-55. (In Russian)
10. Akahama Y., Kawamura H. Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range. *High Pressure Res.*, 2007, vol. 27, no. 4, pp. 473–482. doi: 10.1080/08957950701659544.
11. Boppart H., van Straaten J., Silvera I.F. Raman spectra of diamond at high pressures. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 2, no. 2, pp. 1423–1425. doi: 10.1103/PhysRevB.32.1423.
12. Glinnemann J., Kusaka K., Harris J.W. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond. *Z. Kristallogr.*, 2003, vol. 218, no. 11, pp. 733–739. doi: 10.1524/zkri.218.11.733.20302.
13. Hanfland M., Beister H., Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman models. *Phys. Rev. B*, 1989, vol. 39, no. 17, pp. 12598–12603. doi: 10.1103/PhysRevB.39.12598.
14. Korsakov A.V., Toporski J., Dieing T., Yang J., Zelenovskiy P.S. Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds. *J. Raman Spectrosc.*, 2015, vol. 46, no. 10, pp. 880–888. doi: 10.1002/jrs.4738.
15. Tan P.H., Deng Y.M., Zhao Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B*, 1998, vol. 58, no. 9, pp. 5435–5439. doi: 10.1103/PhysRevB.58.5435.

16. Zouboulis E.S., Grimsditch M. Raman scattering in diamond up to 1900 K. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 43, no. 15, pp. 12490–12493. doi: 10.1103/PhysRevB.43.12490.
17. Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Makeev B.A. After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds. *Eur. J. Mineral.*, 2018, vol. 30, no. 1, pp. 61–76. doi: 10.1127/ejm/2018/0030-2715.
18. Sandler J., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Halsall M.P., Montes-Morán M.A., Cooper C.A., Young R.J. Variations in the Raman peak shift as a function of hydrostatic pressure for various carbon nanostructures: A simple geometric effect. *Phys. Rev. B*, 2003, vol. 67, no. 3, art. 035417, pp. 1–8. doi: 10.1103/PhysRevB.67.035417.
19. Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Kuznetsov V.L., Butenko Y.V., Chuvilin A.L. Raman identification of onion-like carbon. *Carbon*, 1998, vol. 36, nos. 5–6, pp. 821–826. doi: 10.1016/S0008-6223(98)00014-1.
20. Robinson I.M., Zakikhani M., Day R.J., Young R.J., Galiotis C. Strain dependence of the Raman frequencies for different types of carbon fibres. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1987, vol. 6, no. 10, pp. 1212–1214. doi: 10.1007/bf01729187.
21. Mohiuddin T.M.G., Lombardo A., Nair R.R., Bonetti A., Savini G., Jalil R., Bonini N., Basko D.M., Galiotis C., Marzari N., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, no. 20, art. 205433, pp. 1–8. doi: 10.1103/PhysRevB.79.205433.
22. Kagi H., Tsuchida I., Wakatsuki M., Takahashi K., Kamimura N., Iuchi K., Wada H. Proper understanding of down-shifted Raman spectra of natural graphite: Direct estimation of laser-induced rise in sample temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, vol. 58, no. 16, pp. 3527–3530. doi: 10.1016/0016-7037(94)90104-X.
23. Praver S., Nugent K.W., Jamieson D.N., Orwa J.O., Bursill L.A., Peng J.L. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, vol. 332, nos. 1–2, pp. 93–97. doi: 10.1016/S0009-2614(00)01236-7.
24. Isaenko S.I. Shumilova T.G. Thermally stimulated splitting of Raman-active lonsdaleite modes. *Vestn. IG Komi NTs Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk*, 2011, no. 9, pp. 29–33. (In Russian)
25. Shumilova T.G., Mayer E., Isaenko S.I. Natural monocrystalline lonsdaleite. *Dokl. Earth Sci.*, 2011, vol. 441, pt. 1, pp. 1552–1554. doi: 10.1134/S1028334X11110201.
26. Yezerkiy V.A. Shock-metamorphosed carbonaceous matter in impactites. *Meteoritika*, 1982, no. 41, pp. 134–140. (In Russian)
27. Shumilova T.G., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Isaenko S.I., Vasil'ev E.A., Svetov S.A., Chazhengina Y., Kovalchuk N.S. Karite – diamond fossil: A new type of natural diamond. *Geosci. Front.*, 2020, vol. 11, no. 4, pp. 1163–1174. doi: 10.1016/j.gsf.2019.09.011.
28. Yezerkiy V.A. High pressure polymorphs produced by the shock transformation of coals. *Int. Geol. Rev.*, 1986, vol. 28, no. 2, pp. 221–228. doi: 10.1080/00206818609466264.
29. Ulyashev V.V., Shumilova T.G., Kul'nitskii B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D. Nanostructural features of polyphase carbon aggregates in apocoal products of impact metamorphism. *Vestn. IG Komi NTs Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk*, 2018, no. 8, pp. 26–33. doi: 10.19110 / 2221-1381-2018-8-26-33. (In Russian)

Для цитирования: Исаенко С.И., Шумилова Т.Г. Термостимулированные и динамические эффекты при диагностике и изучении углеродных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2021. – Т. 163, кн. 1. – С. 72–87. – doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.72-87.

For citation: Isaenko S.I., Shumilova T.G. Thermally stimulated and dynamic effects in identification and study of carbon materials by Raman spectroscopy. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 1, pp. 72–87. doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.72-87. (In Russian)