

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ГЕТЕРОГЕННЫХ АЛМАЗАХ

К.П. Аргунов, В.С. Горелик, Б.И. Резник, Ю.М. Ротнер, Т.Ф. Файзуллов

Установлены характерные особенности спектров комбинационного рассеяния света в синтетических микрокристаллах алмазов и в алмазной керамике.

Синтетические и природные алмазы во многих случаях характеризуются присутствием посторонних фаз, примесей и дефектов. В частности, роль дополнительных фаз становится весьма существенной для алмазных частиц малых размеров, контактирующих с другими химическими компонентами вдоль границы раздела в минералах и синтетической керамике. Для анализа различных включений и приповерхностных фаз, а также для исследования природы искажений и дефектов в алмазах может быть использован метод комбинационного рассеяния (КР).

В данной работе сообщается об особенностях спектров КР в синтетических алмазных порошках и в керамике, созданной на их основе, а также спектров КР в природных алмазах из различных месторождений, характеризующихся различными габитусом, окраской и размером.

Спектры КР были получены с использованием методики, основанной на применении импульсного лазера на парах меди и двойного монохроматора с системой накопления сигнала при многократном сканировании спектра. Частота следования импульсов генерации ($\lambda = 510,6$ и $578,2$ нм) составляла $\sim 10^4$ с⁻¹, длительность каждого импульса ~ 20 нс и средняя мощность излучения ~ 1 Вт.

Характерный вид спектра КР в бесцветном монокристалле алмаза правильной огранки приводится на рис. 1а. В этом спектре присутствует лишь одна линия КР с частотой 1332 см⁻¹, соответствующая фундаментальному колебанию двух углеродных подрешеток друг относительно друга. Обращает на себя внимание малый фон люминесценции в желто-зеленой области спектра, свидетельствующий об отсутствии примесных центров или дефектов, оптические переходы которых соответствуют этой области.

Нами были также изучены природные поликристаллы алмаза, содержащие вюрцитоподобную фазу — лонсдейлит. В этом случае были обнаружены линии, относящиеся к алмазу и графиту, а также непрерывный фон люминесценции в видимой области. На рис. 1 приведены спектры КР порошков, различающихся средним размером частиц. С увеличением дисперсности частиц происходит возрастание уровня фона. Вклад люминесценции растет с уменьшением размеров частиц (рис. 2), что свидетельствует о проявлении дефектов, которые обусловлены поверхностными

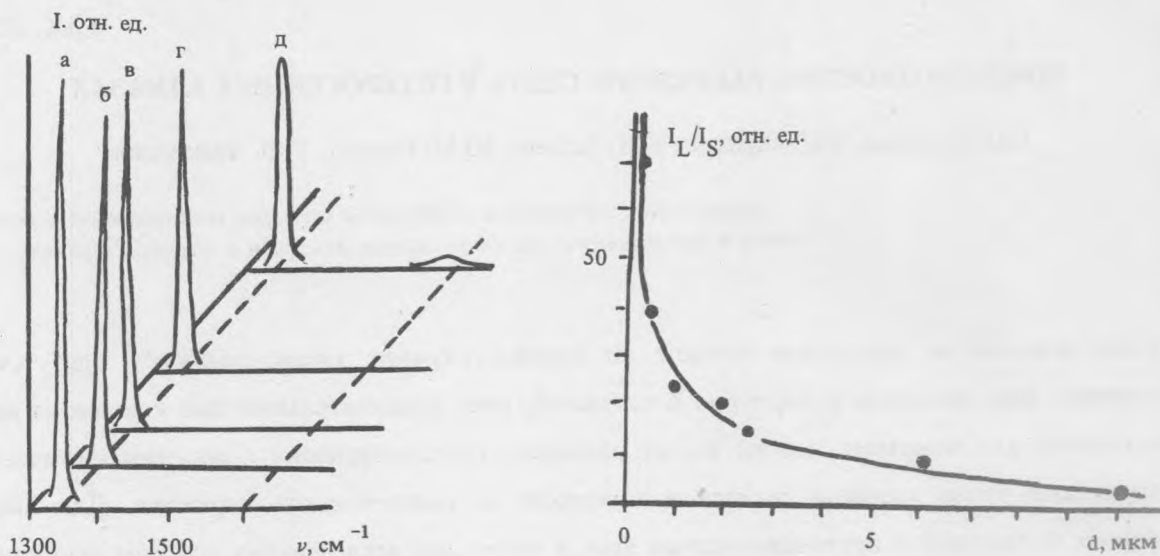


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния природного монокристалла алмаза (а), синтетического алмазного порошка со средним размером частиц 6 (б), 2,5 (в), 0,5 (г) и 0,1 (д) мкм.

Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности люминесценции I_L к интенсивности комбинационного рассеяния I_S от среднего размера частиц d .

центрами свечения. В пользу этого предположения говорит факт наличия в спектре субмикронных частиц (рис. 1д) широкого континуума. Кроме этого, в спектре обнаруживается широкая полоса, максимум которой соответствует 1580 см^{-1} , близкая по положению к полосе КР графита [1]. Наличие подобной широкой полосы свидетельствует о разупорядочении и частичной аморфизации структуры графита в приповерхностных областях [1]. Одной из возможных причин присутствия поверхностных тригональных связей следует считать реконструкцию поверхности алмазных частиц, обусловленную регибридизацией sp^3 -состояния углерода в sp^2 [2].

Следует отметить, что с уменьшением размеров частиц наблюдается уширение линии с частотой 1332 см^{-1} (табл.1). Согласно [3], не следует ожидать проявления подобного размерного эффекта в спектрах КР алмазных частиц, размер которых больше $20,0 \text{ нм}$. Поскольку данный эффект коррелирует с поведением люминесценции частиц (рис. 1), можно предположить, что наблюдаемые изменения формы линий КР связаны с нарушениями структуры вблизи поверхности частиц, которые являются продуктами дробления и диспергирования. Отметим, что метод КР в данном случае оказывается более чувствительным к дефектным состояниям, чем рентгенография. Такие состояния соответствуют приповерхностной области частиц алмаза и не проявляются в методах, связанных с когерентным рассеянием достаточно большими областями кристалла.

Т а б л и ц а 1

Ширина фундаментального максимума
КР в различных алмазных образцах

Описание образцов	Γ , см^{-1}
0,1 мкм	5,25
0,25 мкм	5,0
0,5 мкм	4,32
2,5 мкм	4,59
6 мкм	4,05
34 мкм	3,78
Монокристалл	2,7
Керамика 1	14,04
Керамика 2	12,96

Аналогичные изменения в спектрах КР наблюдаются и для образцов алмазной керамики, различавшихся размером исходных (спекаемых) частиц (1 — 0,1 мкм; 2 — 50 мкм). В спектрах КР керамик (рис. 3а,б) присутствует максимум, близкий по частоте к фундаментальному колебанию алмазных подрешеток и существенно уширенный по сравнению с порошками (табл. 1). Для керамики 1 характерно также присутствие в спектре широкой полосы графитоподобной фазы (рис. 3а) с максимумом около 1580 см^{-1} . Как и в случае порошков, здесь присутствует значительный фон люминесценции, интенсивность которого растет с увеличением длины волны. Для выяснения временных характеристик наблюдаемых сигналов были проведены исследования в режиме сдвига строба на 40 нс относительно возбуждающего импульса. В этом случае (рис. 3в) полосы, соответствующие спектрам КР алмазной и неалмазной фаз, полностью отсутствуют; в спектрах остается лишь полоса, связанная с люминесценцией дефектов.

I, отн. ед.

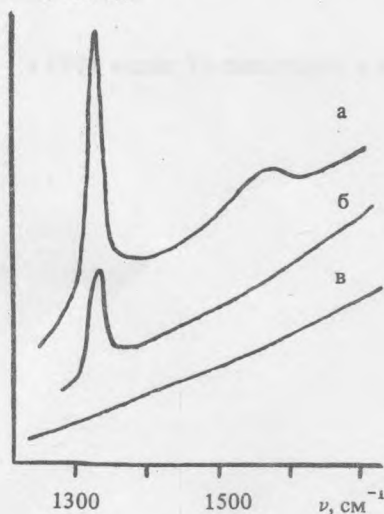


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния керамики 1 (а), керамики 2 (б) и спектр люминесценции (в).

Согласно /4/, рост интенсивности люминесценции связывается с захватом вакансий дефектами азота. Считается, что вакансии формируются в процессе пластической деформации алмазных зерен. Предполагается, что с уменьшением размера зерна возрастает величина пластической деформации /4/. Действительно, для субмикронной керамики характерно большее, по сравнению с керамикой 2, уширение линии КР первого порядка.

Преимущественное развитие пластической деформации в субмикронных частицах объясняется тем, что в процессе спекания крупные частицы испытывают дробление с последующим уплотнением /5/. На этой стадии и формируется дефектная структура спекаемой частицы, представляющая собой пластически деформированное ядро и оболочку, состоящую из разупорядоченного (аморфизированного) углеродного вещества.

Таким образом, установлено, что в гетерогенных алмазах, как в синтетических, так и в природных, в спектре вторичного излучения обнаруживаются уширенный фундаментальный максимум КР, дополнительные полосы КР и непрерывный фон люминесценции, обусловленные изменением структуры вблизи поверхности алмазных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tuinstra F., Kaenig J.L. J. Chem. Phys., 53, 1126 (1970).
2. Л и в ш и ц В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. М., Наука, 1985.
3. А в а к я н ц Л.П. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, №5, 21 (1990).
4. Evans T., Davey S.T., Robertson S.H. J. Mater. Sci., 9, 2405 (1984).
5. А в в а к у м о в Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука, 1986.

Поступила в редакцию 12 июля 1991 г.