

УДК 535.361

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА МАЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ АЛМАЗОВ В БРОМИСТОМ КАЛИИ

В. С. Горелик, С. Н. Миков, А. В. Иго

Для устранения неоднородного нагрева алмазного порошка лазерным излучением предложено использовать изоляцию малых алмазных частиц в матрице из бромистого калия. Такая методика позволила получить спектр комбинационного рассеяния алмазных микропорошков ($d \sim 0,1$ мкм) и ультрадисперсных алмазов с размером частиц $20 - 120 \text{ \AA}$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) алмаза изучаются с момента открытия этого эффекта. Однако многочисленные исследования спектров КР этого кристалла долгое время касались в основном макроскопических образцов. Особенности спектров КР алмазных порошков и ультрадисперсных частиц алмазов привлекли внимание исследователей лишь в последнее время [1, 2]. Это связано как с развитием экспериментальных методик исследования таких объектов, так и с новыми возможностями получения алмазов с размерами, составляющими единицы и десятки нанометров.

Исследования колебательных спектров в нанометровых алмазах представляют интерес с фундаментальной точки зрения, для выяснения особенностей, возникающих при переходе от макроскопических кристаллических структур к ультрамалым частицам.

Кроме того, такие исследования важны с прикладной точки зрения для обнаружения небольших количеств алмазов, а также для совершенствований технологий получения искусственных алмазов.

Главная трудность, которая возникает при получении спектров КР в ультрамалых частицах алмазов, состоит в сильном поглощении ими возбуждающего лазерного излучения, приводящем к разогреву алмазных микрочастиц и к их сгоранию на воздухе. Уменьшение же интенсивности возбуждающего лазерного излучения приводит к

падению сигнала КР и соответственно к трудностям регистрации надежного спектра КР.

В данной работе была предпринята попытка разработать методику получения спектров КР в частицах алмазов микронных и нанометровых размеров. Для решения поставленной задачи впервые в спектроскопии КР алмазов предложено использовать метод матричной изоляции, хорошо известный при анализе спектров инфракрасного поглощения. Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-52 с возбуждением от лазера ЛТН-402А с длиной волны 532 нм. Спектральная ширина щели прибора составляла 3 см⁻¹. Использовалась схема измерения "на отражение". Мощность лазерного излучения могла варьироваться в интервале 20 – 200 мВт. Проводились эксперименты двух типов: с фокусировкой и без фокусировки лазерного излучения на образце. В первом случае лазерный луч фокусировался в пятно диаметром около 100 мкм. При этом плотность мощности возбуждающего излучения на образце составляла $3 \cdot 10^3$ Вт/см². Во втором случае (без фокусировки) эта величина составляла 0,3 Вт/см².

Для получения спектра КР применялась методика матричной изоляции алмазных микропорошков в бромистом калии. Отношение количеств алмазного порошка и матрицы составляло 1:100. Исследуемые образцы представляли собой таблетки диаметром 3 мм, которые готовились следующим образом. Исходный порошок алмаза вместе с порошком бромистого калия в указанной выше пропорции тщательно перетирался и перемешивался в агатовой ступке. Далее смесь помещалась в держатель специального пресса. В условиях форвакуума при внешнем усилии в 6000 Н в течение 5 минут формировалась визуально однородная таблетка.

Для исследований использовался микропорошок АМ 0,5/0 и порошок детонационного ультрадисперсного алмаза товарной марки УДА-С, приобретенный в акционерном обществе "Алмазный центр" (Санкт-Петербург). Порошок ультрадисперсного алмаза, имевший темно-коричневый цвет, не подвергался дополнительной очистке или какой-либо другой обработке. По данным изготовителей размеры кристаллитов алмаза соответствовали диапазону 20 – 120 Å; при этом содержание углерода составляло около 95%.

Нами ранее было показано [2], что спектры КР алмазных порошков, состоящих из частиц субмикронных размеров, существенно отличаются от спектров объемных кристаллов. Особенности этих спектров, как оказалось, связаны в первую очередь с условиями эксперимента. Хотя алмаз обладает одним из самых высоких значений сечения рассеяния КР, соответствующие спектры микропорошков вследствие сильного поглоще-

ния света в микропорошке характеризуются низкой интенсивностью, что затрудняет их регистрацию и обработку. Интенсивность КР резко уменьшается с уменьшением размеров микрокристаллов. Данная закономерность объясняется наличием многократного рассеяния и поглощения света на поверхностных и объемных неоднородностях. Кроме того, большое количество границ раздела фаз в диспергированных образцах может приводить к тому, что попавший в каждую частицу порошка свет находится в условиях, близких к условиям полного внутреннего отражения.

Низкая интенсивность спектров КР порошков приводит к необходимости увеличения плотности мощности возбуждающего излучения на образце. Это обычно достигается фокусировкой излучения. При этом распределение интенсивности света в фокальном пятне на образце оказывается неоднородным, поэтому фокусировка вызывает неоднородный нагрев объекта исследования, что также приводит к усложнению анализа наблюдаемого спектра.

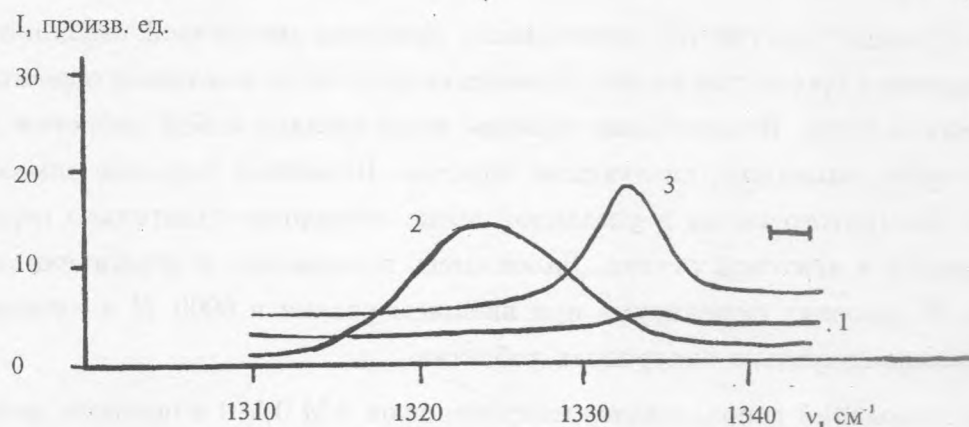


Рис. 1. Спектры КР в алмазном микропорошке АМ 0,5/0: (1) Возбуждение спектра несфокусированным лазерным лучом. Свободный микропорошок. (2) Возбуждение спектра сфокусированным лазерным лучом. Свободный микропорошок. (3) Возбуждение спектра сфокусированным лазерным лучом. Алмазный микропорошок помещен в матрицу бромистого калия.

На рис. 1 представлены полученные в данной работе спектры КР алмазного микропорошка АМ 0,5/0, размеры частиц которого составляют $d \lesssim 0,5$ мкм. Сравнение спектров КР, полученных без фокусировки (кривая 1) и с фокусировкой (кривая 2)

возбуждающего излучения, показывает, что фокусировка приводит к значительным изменениям в интенсивности, а также к смещению частоты максимума и уширению линии КР. Эти изменения вызваны неоднородным нагревом образца [1, 2]. Здесь же (кривая 3) приведен спектр КР микропорошка АМ 0,5/0, помещенного в таблетку с бромистым калием. Как видно из сравнения кривых 2 и 3, матричная изоляция практически исключила мешающее влияние температурного фактора, несмотря на фокусировку возбуждающего излучения. В то же время значительно возросла интенсивность спектра КР, если учитывать, что эффективный рассеивающий объем образца уменьшился по сравнению с обычным порошком как минимум на два порядка.

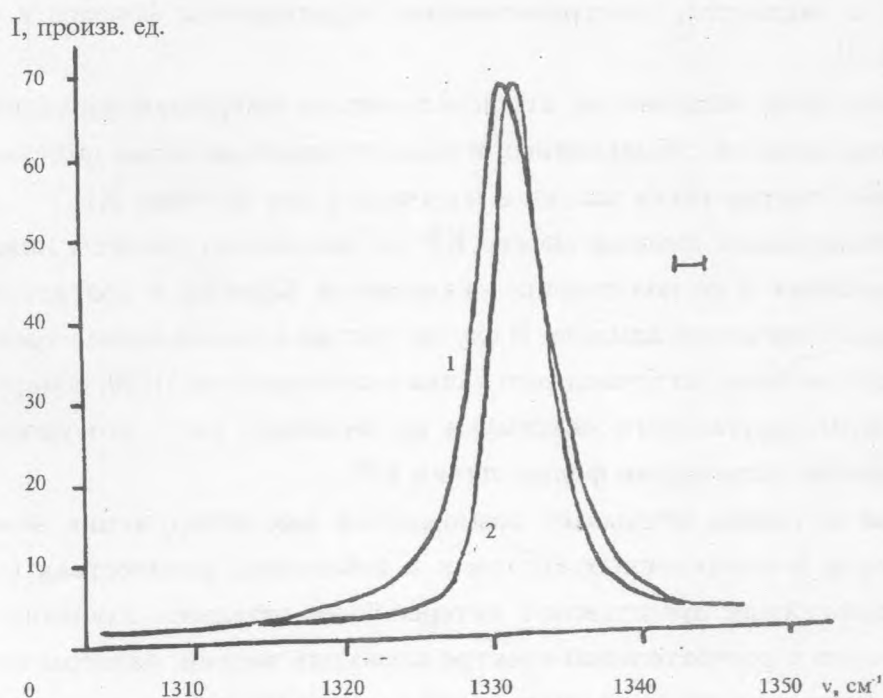


Рис. 2. (1) Спектр КР ультрадисперсного алмаза УДА-С (размер частиц 20 – 120 Å), помещенного в матрицу из бромистого калия. Возбуждение спектра несфокусированным лазерным лучом. (2) Спектр монокристалла алмаза.

Попытки зарегистрировать сигнал КР от ультрадисперсного алмазного порошка с размером частиц 20 – 120 Å в свободном состоянии не принесли успехи. При этом под

воздействием лазерного излучения происходило разрушение алмазной фазы. Применение матричной изоляции в соотношении 1:100 позволило получить спектр КР и в этом случае. При этом фокусировка лазерного излучения не использовалась. На рис. 2 представлены нормированные по интенсивности спектры КР ультрадисперсного и монокристаллического алмаза в области фундаментального колебания. Положение максимума линии КР ультрадисперсного алмаза несколько смещено относительно монокристалла в низкочастотную сторону. Различие проявляется и в форме спектральной полосы: для ультрадисперсного алмаза заметна определенная асимметрия контура с уширением в низкочастотной области. Такое изменение в форме линии КР предсказывается известной теорией размерного эффекта для кристаллитов нанометрового размера и может быть объяснено, в частности, пространственным ограничением фононов в ультрамалых частицах [3, 4].

Таким образом, нами установлено, что использование матричной изоляции в бромистом калии частиц алмазов субмикронных и нанометровых размеров позволяет устранить неоднородный нагрев таких частиц и получить в них спектры КР.

В случае субмикронных алмазов спектр КР по положению частоты линии фундаментального колебания и ее полуширине оказывается близким к соответствующему спектру КР макроскопических алмазов. В случае частиц алмазов нанометровых размеров, помещенных в матрицу из бромистого калия в соотношении 1:100, обнаруживается сдвиг частоты фундаментального максимума на несколько см^{-1} , его уширение до 7 см^{-1} и формирование асимметрии формы линии КР.

Предложенная методика открывает возможности для обнаружения алмазов ультрамалых размеров в гетерогенных системах в небольших количествах ($< 10^{-6} \text{ г}$). Кроме того, в дальнейшем представляет интерес более детальное изучение квантово-размерных эффектов в колебательном спектре алмазных частиц, размеры которых составляют лишь несколько периодов постоянной кристаллической решетки массивного образца.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Андреев В. Д., Начальная Т. А., Гарбусенок Е. В. Сверхтвердые материалы, N 2, 11 (1993).
- [2] Миков С. Н., Иго А. В., Горелик В. С. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7-8, 15 (1994).

- [3] Richter H., Wang Z. P., Leg L. Solid State Commun., **39**, 625 (1981).
- [4] Campbell I. H., Fauchet P. M. Solid State Commun., **58**, 739 (1986).

Поступила в редакцию 4 сентября 1995 г.