

УДК 535.361

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МИКРОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

С. Н. Миков, А. В. Иго, В. С. Горелик

Установлены условия получения спектров комбинационного рассеяния в микрокристаллах алмазов в квазиравновесном режиме. Обнаружено изменение параметров спектров при изменении характеристик микрокристаллов.

Природные и синтетические алмазы находят широкое применение в таких областях, как обработка материалов, оптика, электронная техника и др. Актуальной проблемой при использовании мелкодисперсных алмазов является установление микроструктуры алмазных образцов и их фазового состава. Важную информацию о микроскопических характеристиках алмазных образцов можно получить на основе метода лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). К настоящему времени в этом направлении выполнен ряд экспериментальных работ [1 – 4]. В частности, работа [3] посвящена изучению спектров КРС алмазных микропорошков. В результате выполненных в этой работе исследований установлена сильная зависимость вида спектра КРС в алмазных микропорошках от мощности возбуждающего лазерного излучения. Характерной особенностью выполненного в работе [3] исследования было использование жесткой фокусировки лазерного луча на образце. Размер пятна возбуждающего излучения на образце составлял 5 – 20 мкм, в то время как ширина входной щели используемого спектрометра обычно составляет ~ 100 мкм. Это привело к тому, что регистрация спектра КРС осуществлялась от неравномерно разогретой области образца. В таких условиях трудно разделить эффекты, связанные с размерами микрокристаллов, их составом и температурными характеристиками.

В связи с этим в данной работе была поставлена задача изучить спектры КРС в квазиравновесных условиях, когда температура приблизительно одинакова в различных точках анализируемой области исследуемых образцов.

Нами были получены спектры КРС в микропорошках алмаза АСМ 3/2, АСМ 1/0, АСМ 0,5/0 и в монокристаллах размером порядка 3 мм. Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-52 с возбуждением от лазера ЛТН-402А с длиной волны 532 нм. Использовалась схема измерения "на отражение". Мощность лазерного излучения изменялась в интервале 20 – 230 мВт. Лазерный луч на образце отображался в виде пятна размером 100 мкм. При этом интенсивность возбуждающего излучения на образце составляла $3 \cdot 10^3$ Вт/см². Ширина щели и ее рабочая высота в этом случае была не более 70 мкм. Таким образом обеспечивался достаточно однородный по температуре режим разогрева алмазного порошка под действием возбуждающего лазерного излучения.

Температура исследуемых образцов определялась по соотношению интенсивности стоксовой и антистоксовой линий КР. Дополнительные специальные нагреватели не использовались, а температура образцов варьировалась за счет изменения мощности возбуждающего лазерного излучения. Спектральная ширина входной щели используемого для регистрации КРС спектрометра ДФС-24 составляла 1 см⁻¹ и подбиралась таким образом, чтобы ширина наблюдаемых контуров линий КРС существенно превышала спектральную ширину щели спектрометра.

Результаты исследований выявили существенные отличия КРС в микропорошках от известных данных КРС в достаточно крупных кристаллах алмаза [5]. Характерной особенностью спектров КРС порошков алмаза является значительное уширение спектральной полосы алмаза и ее сдвиг в сторону низких частот по отношению к известному значению 1332 см⁻¹ в кристаллах больших размеров.

Рисунок 1 иллюстрирует наблюдаемые при этом изменения формы линии КРС микрокристаллов алмаза в зависимости от размеров рассеивающих частиц. Как видно из рисунка, при уменьшении размеров микрокристаллов происходит уширение и сдвиг частоты линии КРС в низкочастотную область. Интенсивность всех кривых на рис. 1 нормирована в максимуме на единицу. Нами наблюдалось значительное уменьшение пиковой интенсивности КРС при уменьшении размеров микрочастиц. Отметим, что, как видно из рис. 1, контур линии КРС близок к симметричному. Это свидетельствует о реализации квазиравновесного температурного режима в исследуемой области алмазных микропорошков.

Наблюдаемые изменения формы контура линии КРС могут быть объяснены в первую очередь повышением температуры образца в области фокусировки возбуждающего лазерного излучения.

Нами были получены спектры КРС в микропорошках алмаза АСМ 3/2, АСМ 1/0, АСМ 0,5/0 и в монокристаллах размером порядка 3 мкм. Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-52 с возбуждением от лазера ЛТН-402А с длиной волны 532 нм. Использовалась схема измерения "на отражение". Мощность лазерного излучения изменялась в интервале 20 – 230 мВт. Лазерный луч на образце отображался в виде пятна размером 100 мкм. При этом интенсивность возбуждающего излучения на образце составляла $3 \cdot 10^3$ Вт/см². Ширина щели и ее рабочая высота в этом случае была не более 70 мкм. Таким образом обеспечивался достаточно однородный по температуре режим разогрева алмазного порошка под действием возбуждающего лазерного излучения.

Температура исследуемых образцов определялась по соотношению интенсивности стоксовой и антистоксовой линий КР. Дополнительные специальные нагреватели не использовались, а температура образцов варьировалась за счет изменения мощности возбуждающего лазерного излучения. Спектральная ширина входной щели используемого для регистрации КРС спектрометра ДФС-24 составляла 1 см⁻¹ и подбиралась таким образом, чтобы ширина наблюдаемых контуров линий КРС существенно превышала спектральную ширину щели спектрометра.

Результаты исследований выявили существенные отличия КРС в микропорошках от известных данных КРС в достаточно крупных кристаллах алмаза [5]. Характерной особенностью спектров КРС порошков алмаза являются значительное уширение спектральной полосы алмаза и ее сдвиг в сторону низких частот по отношению к известному значению 1332 см⁻¹ в кристаллах больших размеров.

Рисунок 1 иллюстрирует наблюдаемые при этом изменения формы линии КРС микрокристаллов алмаза в зависимости от размеров рассеивающих частиц. Как видно из рисунка, при уменьшении размеров микрокристаллов происходит уширение и сдвиг частоты линии КРС в низкочастотную область. Интенсивность всех кривых на рис. 1 нормирована в максимуме на единицу. Нами наблюдалось значительное уменьшение пиковой интенсивности КРС при уменьшении размеров микрочастиц. Отметим, что, как видно из рис. 1, контур линии КРС близок к симметричному. Это свидетельствует о реализации квазиравновесного температурного режима в исследуемой области алмазных микропорошков.

Наблюдаемые изменения формы контура линии КРС могут быть объяснены в первую очередь повышением температуры образца в области фокусировки возбуждающего лазерного излучения.

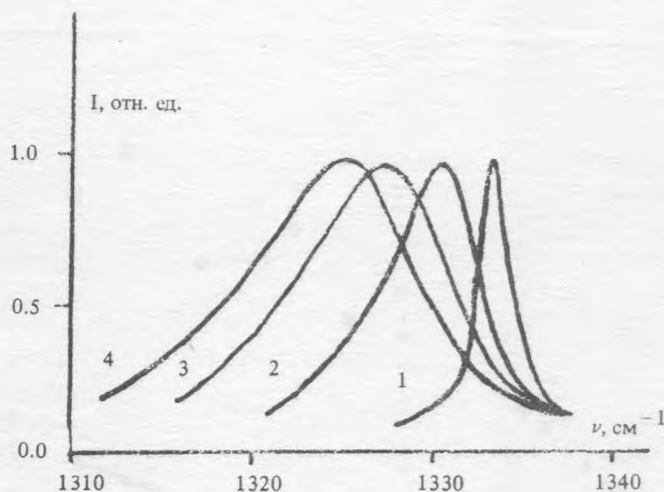


Рис. 1. Спектры КРС монокристалла алмаза (1) и микропорошков АСМ 3/2 (2), АСМ 1/0 (3) и АСМ 0,5/0 (4), полученные при одинаковых условиях эксперимента.

Для определения температуры исследуемых участков алмазных порошков были зарегистрированы как стоксовы, так и антистоксовы сателлиты и вычислены отношения их интегральных интенсивностей: J_a/J_s . Согласно известной теории

$$\frac{J_a}{J_s} = \left(\frac{\omega_0 + \Omega}{\omega_0 - \Omega} \right)^4 \exp \left(-\frac{\hbar\Omega}{kT} \right), \quad (1)$$

где ω_0 и Ω – частоты возбуждающего излучения и колебательного перехода в веществе соответственно. На основе соотношения (1) и полученных экспериментальных данных для J_a/J_s и Ω были вычислены температуры, соответствующие различным режимам возбуждения и типам исследуемых образцов. На основе этого построена температурная зависимость ширины линии КРС в микропорошках и проведено ее сравнение с аналогичной зависимостью для микрокристаллов, известной в литературе и описываемой соотношением $\Gamma(T) = 0,65 \cdot 10^{-2}T + 0,26 \cdot 10^{-4}T^2$ [4]. Как выяснилось (рис. 2), ширина линии КРС в порошках возрастает с температурной существенно быстрее, чем для монокристалла. При этом небольшие отличия в такой зависимости наблюдаются для порошков разной дисперсности при $T > 500^\circ\text{C}$.

Таким образом, в наших экспериментах обнаруживается более быстрый рост ширины линии КРС с температурой для частиц алмазов меньших размеров, т. е. проявление

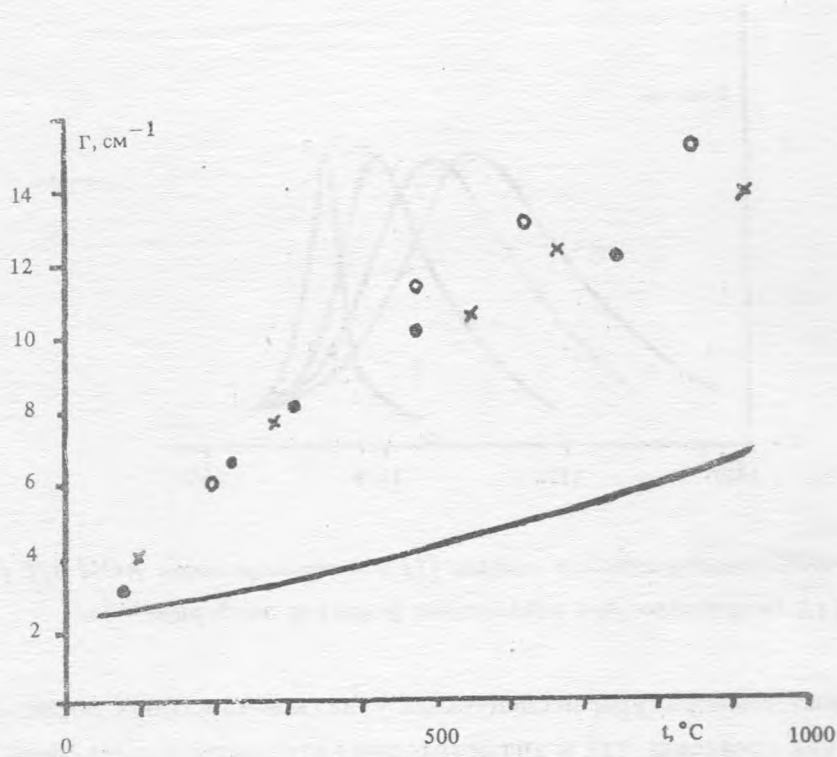


Рис. 2. Зависимость ширины линии КРС алмаза от температуры; нижняя кривая соответствует монокристаллу, экспериментальные точки сверху – алмазному порошку; • – АСМ 3/2, x – АСМ 1/0, ○ – АСМ 0,5/0.

размерного эффекта при достаточно высоких температурах образцов. Как было показано ранее [1], при комнатной температуре вплоть до размеров $d \sim 0,1$ мкм такой эффект не проявляется, что согласуется с теоретическими оценками, выполненными на основе теории размерных эффектов в алмазоподобных кристаллах. Однако, в этой теории не учитывалось влияние температуры на проявление размерного эффекта. При достаточно высоких температурах вследствие возрастания амплитуды колебаний атомов естественно ожидать проявления размерных эффектов для частиц большего размера, чем при низких температурах. Для количественного объяснения наблюдаемого эффекта требуется дальнейшее развитие теории размерных эффектов с учетом влияния температуры.

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для диагно-

стики параметров микрочастиц алмазов, используемых в технических устройствах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Авакянц Л. П., Горелик В. С., Ефимов А. Д., Резник Б. И., Ротнер Ю. М. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 28 (1990).
- [2] Аргунов К. П., Горелик В. С., Резник Б. И., Ротнер Ю. М., Файзуллов Т. Ф. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 21 (1990).
- [3] Андреев В. Д., Нагальная Т. А., Габрусенок Е. В. Сверхтвердые материалы, N 2, 11 (1993).
- [4] Sato Y. Japan Reviews in New Diamond, pp. 30-35, 1988.
- [5] Zouboulis E. S. and Grimsditch M. Phys. Rev., **B43**, 12490 (1991).

Поступила в редакцию 10 мая 1994 г.