

Комбинационное рассеяние света в импактных алмазах

Н.Н. Овсяк⁺, С.В. Горяйнов⁺, А.Ю. Лихачева^{+}*

⁺ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия*

^{*} *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия*

Мы сообщаем о результатах исследования поликристаллического порошка системы алмаз-лонсдейлит из Попигайского кратера (Сибирь) с помощью УФ микро-комбинационного рассеяния (КР) света и синхротронной рентгеновской дифракции. Путем вычитания двух экспериментальных КР спектров алмазно-лонсдейлитовых образцов имеющих близкое соотношение долей алмаза и лонсдейлита, нам удалось в отличие от метода дифракции рентгеновских лучей идентифицировать политипный состав импактных алмазов. Нам впервые удалось получить спектр «чистого» лонсдейлита, деконволюция которого позволила выделить все 3 активные в КР колебательные моды E_{2g} , A_{1g} и E_{1g} положения которых хорошо согласуются с результатами первопринципных расчетов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Алмаз имеют ряд политипов, из которых лонсдейлиту (также называемому гексагональным алмазом, политип $2H$) уделяется особое внимание. Лонсдейлит впервые был описан 50 лет назад, как возникший при падении железного метеорита в Каньоне Дьябло (Аризона, США) [1]. Формирование лонсдейлита было приписано ударно-индуцированному превращению графита в метеоритах при столкновении с Землей. Лонсдейлиту уделяется особое внимание из-за его высоких механических свойств, таких как прочность на сжатие, твердость и жесткость, которые сравнимы с такими же свойствами кубического алмаза. Однако эти исключительные свойства не были доказаны экспериментально из-за невозможности найти природный лонсдейлит в виде чистой фазы. В настоящее время по нашему мнению существует в основном три непротиворечивых способа толкования структуры лонсдейлита в импактных алмазах.

1. Первый способ описан в работе [2] в которой с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии было показано, что дефекты и двойники в кубических алмазах обеспечивают объяснение характерных d -интервалов и рефлексов приписываемых лонсдейлиту. Поэтому электронограммы которые первоначально классифицировались как гексагональный алмаз, на самом деле представляют не отдельный материал, а «дефектный и двойниковый кубический алмаз». Результаты этих исследований подвергают сомнению существование лонсдейлита как отдельного материала, и указывают на то, что слои решетки лонсдейлита могут возникать только как дефекты упаковки в алмазе. Эти сомнения относительно существования лонсдейлита вообще были высказаны из-за трудностей при создании чистой фазы лонсдейлита в условиях статического сжатия. Однако, надо учитывать, что статическое сжатие не очень хорошо подходит для имитации быстрых процессов во время ударных событий [3].

2. Второй способ толкования структуры лонсдейлита принадлежит исследователям из Университетского колледжа Лондона [4,5]. Они предложили количественный анализ упаковки кубических $3C$ и гексагональных $2H$ политипных слоев в образцах алмаза путем анализа данных дифракции рентгеновских лучей с помощью программного пакета DIFFaX (Diffracted Intensities from Faulted Xrystals). Было установлено, что упаковки кубических и гексагональных слоев чередуются сложным образом с любой возможной последовательностью укладки в промежутке (например, ... chhscchhhchcscchc ...), которые вместе могут иметь, например, тригональную симметрию. Таким образом, такие случайные упаковки нельзя считать простой физической смесью кубического и гексагонального алмаза. Вместо этого структуру лонсдейлита лучше всего описывать как дефектный алмаз со случайной упаковкой кубических и гексагональных слоев, т.е., эта структура разупорядочена.

доченна в направлении укладки слоев и поэтому не имеет ни кубической, ни гексагональной симметрии. Характеристики беспорядка штабелирования в алмазе описываются с помощью так называемой диаграммы упаковки, с учетом эффектов памяти первого порядка с двумя независимыми вероятностями штабелирования.

3. При третьем способе толкования структуры лонсдейлита политипные структуры $3C$ и $2H$ могут объединяться через сложную смесь других политипов $2nH$ с последовательностями укладки с большим периодом [6, 7]. Например, в работе [8] с помощью просвечивающей электронной микроскопии в алмазных наночастицах часто наблюдались политипы $2H$, $4H$, $6H$ и тонкие слои (несколько атомных слоев) гексагонального алмаза. Авторы предположили, что образование этих политипов и слоев лонсдейлита обусловлено распространением и взаимодействием фононных волн в кристалле во время высокотемпературной обработки, когда длина волны фононов имеет значение приблизительно нескольких межплоскостных расстояний в алмазной решетке. Помимо тонких слоев наблюдались также изолированные наночастицы лонсдейлита имеющие размер до нанометров. Другими словами, количество политипов, существование которых возможно для углеродных алмазоподобных соединений, практически не ограничено. Эти политипы имеют множество кристаллографических плоскостей с одинаковыми d -расстояниями и их рентгенограммы трудно отличить. Попытки определить политипный состав в результате разделения сложносоставных дифракционных максимумов на компоненты не имеют большого смысла и не могут служить достоверными доказательствами, потому что для корректного разделения на компоненты необходимо допускать существование не только двух основных политипов $2H$ и $3C$, но и сотен других политипов. В этом случае дифракционные максимумы можно разделить сотнями различных способов с одинаковой точностью без однозначного критерия выбора единственного правильного варианта из этих способов разделения. Таким образом, с помощью электронограмм и рентгенограмм для нанокристаллических импактных алмазов нельзя однозначно идентифицировать политипный состав. Поэтому, целью этой работы стала попытка идентификации политипного состава нанокристаллических импактных алмазов с помощью КР спектроскопии.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Мы использовали импактные алмазы из импактного Попигайского кратера диаметром около 100 км, расположенного на севере Красноярского края, произведенного метеоритным ударом около 35 миллионов лет назад. Мы исследовали импактные алмазы, отобранный из тагамита (ударной расплавленной породы), которые был собраны в месторождении Скальное ($71^{\circ} 30'19''$ с.ш., $110^{\circ} 23' 52''$ в.д.) внутри импактного кратера Попигай. Это месторождение расположено в средней радиальной части кратера (на расстоянии около 20 км от эпицентра), в регионе с максимальным содержанием углеродистой породы. Обычно спектры КР алмаза и углеродных материалов записываются при возбуждении лазерным излучением с длиной волны в видимой или ближней инфракрасной области, что приводит к очень высокой люминесценции. Так же, как это было сделано в [9], мы использовали УФ возбуждение $He-Cd$ лазером с длиной волны 325 нм, что позволило получить спектры КР алмазно-лонсдейлитовых образцов без люминесценции с более узкими ширинами полос. Для того чтобы избежать нагрева лазерным лучом, использовалась малая интенсивность 1 мВт падающего на образец луча. Дополнительно для сравнения снимались КР спектры тех же образцов со сверхслабой интенсивностью излучения 0.1 мВт, которые оказались попарно идентичными, без сдвига частоты КР полос импактных алмазов. Эти тестовые измерения показывают отсутствие нагрева в зоне возбуждения КР спектров. Спектры КР записывались на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с 1024-пиксельным LN / CCD детектором с использованием микроскопа Olympus BX41 [10]. Спектральное разрешение было равно $\sim 3,0 \text{ см}^{-1}$ при частотном сдвиге 1300 см^{-1} . Для деконволюции спектров КР, которые были представлены как асимметричные гауссовские

функции использовался пакет программ PeakFit [11]. Следует отметить, что асимметричный подход к деконволюции колебательного спектра наночастиц обоснован и широко используется [12]. Чтобы убедиться, что в наших порошках присутствует лонсдейлит и определить его процентное содержание, были записаны спектры рентгеновской дифракции. Запись дифрактограмм проводилась на станции накопительного кольца VEPP-3 синхротронного центра SSTRC в Институте ядерной физики СО РАН. Длина волны синхротронного излучения равна 0.3685 \AA , средний размер частиц поликристаллического порошка составляет 200 нм. Для регистрации дифракции использовался многоканальный детектор Image Plate MAR345. Интенсивность дифракционных колец интегрировалась программой FIT2D [13]. Пики измеренных дифрактограмм анализировались методом разложения на функции Фойгта, используя метод Ритвельда в программном пакете GSAS [14].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

На рис. 1 показаны дифрактограммы поликристаллического порошка, представленная как зависимости интенсивности дифрагирующего излучения от угла дифракции 2θ . Поскольку согласно предыдущим измерениям рентгеновской дифракции в углеродных импактатах [15] и синтетических аналогах [16] из всех sp^3 -политипов преобладают вклады гексагональных $2H$ и кубических $3C$ алмазов, мы рассматриваем наши образцы, как смесь алмаза и лонсдейлита. Затем, по интенсивности дифракционных пиков с использованием

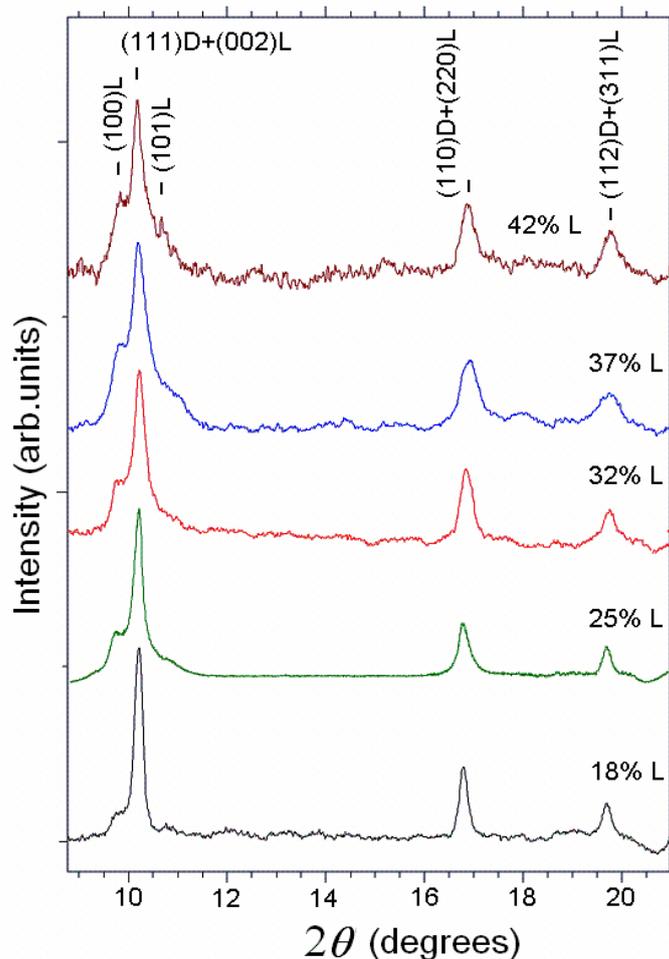


Рис. 1. Зависимость интенсивности дифракционных пиков от количества лонсдейлита в поликристаллических порошках. Длина волны синхротронного излучения $\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$.

метода Ритвельда и с учетом преимущественного эффекта ориентации определяется содержание лонсдейлита в двухкомпонентной смеси. Мы понимаем, что это приближение

оценки гексагонального компонента работает только для механических смесей, но нам сейчас важна не абсолютная величина, а относительная. Дифрактограммы представленные на рис. 1 показывают значительную интенсивность рефлексов лонсдейлита (100)L и (101)L, которые можно считать характеристическими, так как они расположены отдельно от алмазных рефлексов. Таким образом, можно сказать, что лонсдейлит в наших образцах присутствует. Интенсивности других рефлексов лонсдейлита, расположенных отдельно от алмазных пиков, не превышают шумовые выбросы, но известно, что комбинационное рассеяние света является более чувствительным методом к кристалличности структуры, чем дифракция рентгеновских лучей. Так, в работе [17] при увеличении давления на кристаллический Si до 10-12 ГПа кристаллический пик на дифрактограмме исчезает, превращаясь в широкую полосу аморфного материала, а в спектре КР этот пик сохраняется до 15-17 ГПа и полностью исчезает только при 19 ГПа. Таким образом, можно надеяться, что метод КР окажется более чувствительным к кристаллической компоненте лонсдейлита, чем дифракция рентгеновских лучей.

Чтобы показать, что использование лазерного возбуждения в видимой области 514,5 нм приводит к очень высокой люминесценции, на рис. 2 мы сравниваем спектры КР с лазерным возбуждением в видимой области 514,5 нм и в ультрафиолетовой области 325 нм.

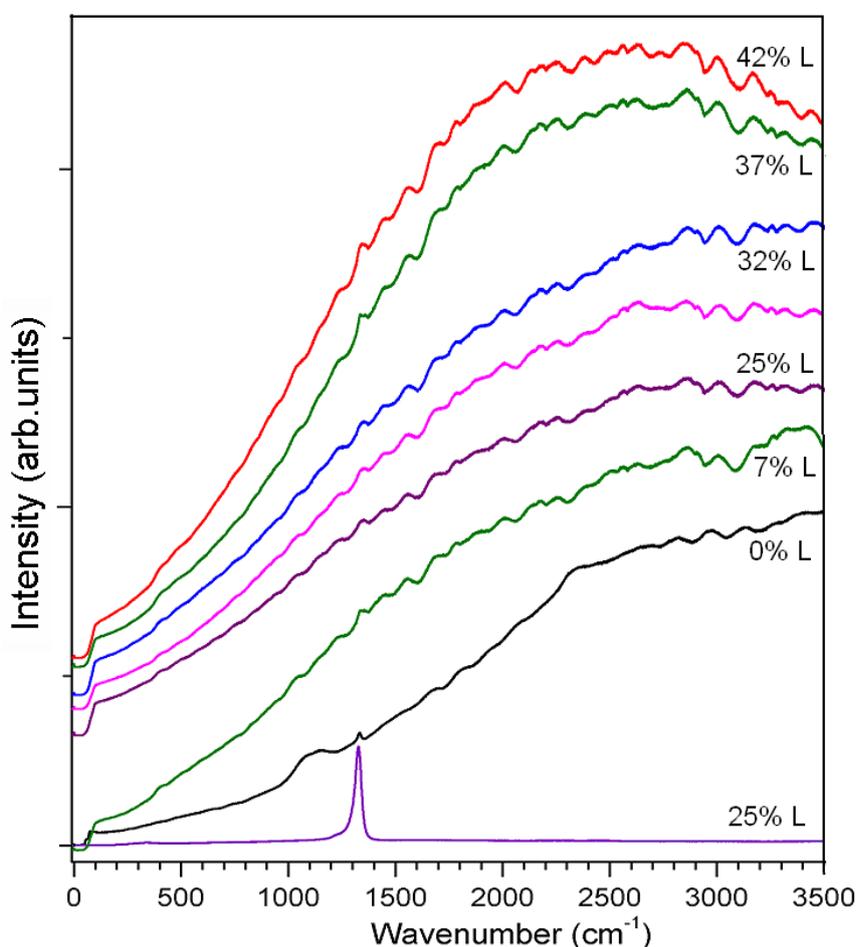


Рис. 2. Спектры КР поликристаллического порошка смеси алмаза-лонсдейлита из кратера Попигай, содержащего разные количества лонсдейлита. Самый нижний спектр записан при лазерном возбуждении 325 нм, все остальные при лазерном возбуждении 514.5 нм.

Увеличение фона в спектрах при 514.5 нм обусловлено сильной фотолюминесценцией дефектов вакансий азота. Наши образцы алмаза излучают люминесценцию преимущественно в области желтого света (565-590 нм). Поэтому, когда мы регистрируем УФ спектр КР, мы находимся дальше от области желтой фотолюминесценции, чем при регистрации

спектра КР с возбуждением в видимой области. В результате УФ спектр КР свободен от фона фотолюминесценции которая присутствует, когда используется возбуждение 514 нм. Это позволяет записывать спектры КР с гораздо большим отношением сигнал/шум.

На рис. 3 приведены спектры «попигайских» импактных алмазов, имеющих разное содержание лонсдейлита от 0 до 42% с лазерным возбуждением в ультрафиолетовой области 325 нм, из которых видно, что на частоте 1600 см^{-1} сигнала нет, а это значит, что в наших алмазах фазы графита нет, присутствуют только алмаз и лонсдейлит. Мы предпо-

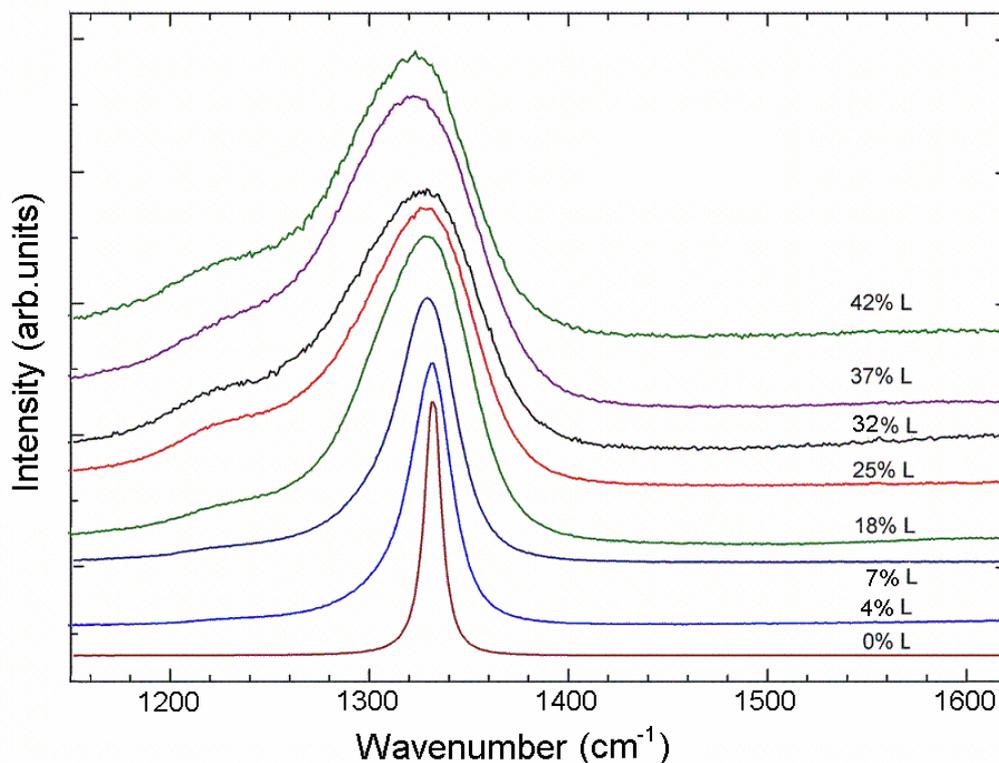


Рис. 3. Спектры КР поликристаллического порошка смеси алмаза-лонсдейлита из кратера Попигай, содержащего разные количества лонсдейлита.

лагаем, что образцы Popigai охватывают широкий диапазон импактных воздействий, и ожидается, что различные уровни гексагональной и кубической укладки могут отображаться не только в разных образцах, но даже на микро-наномасштабе в пределах данного образца. Мы подобрали образцы размером $\sim 200\text{ мкм}$ в разных точках которых получали примерно одинаковые спектры КР с фокусировкой луча $\sim 1\text{ мкм}$, т.е. образцы были однородные. Из рис.3 видно, что спектры при увеличении лонсдейлита плавно асимметрично уширяются, чуть-чуть сдвигаются влево и у образца с 18% лонсдейлита появляется небольшая особенность при 1215 см^{-1} , которая постепенно увеличивается. Из рис. 4 видно, что все точки хорошо соответствуют квадратично-корневой зависимости. Таким образом, можно видеть, что при переходе от образца к образцу нет резких скачков в ширине линии алмаза из-за изменений плотности дефектов алмаза, поскольку мы подбирали однородные образцы. Следует также учитывать тот факт, что высокая плотность протяженных дефектов может привести к эффекту ограничения фононов в кристаллической решетке алмаза, что снимает запрет на проявление в КР алмазных фононных состояний из низкочастотной области. Поэтому, в спектре могут проявляться максимумы всей фононной плотности состояний алмаза в зоне Бриллюэна [18]. Чтобы избавиться от вклада кубического алмаза, его следует вычесть из нашего спектра. Таким образом, пока мы предполагаем, что поликристаллический порошок алмаза-лонсдейлита из кратера Попигай представляет собой простую физическую смесь кубического и гексагонального алмаза. Затем, в заключение, мы постараемся объяснить обоснованность этого предположения.

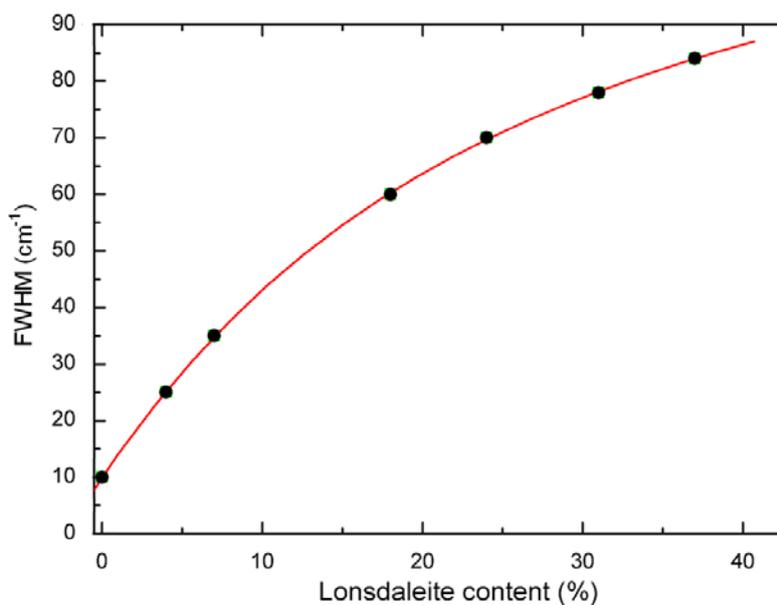


Рис. 4. Увеличение полной ширины на половине максимума (FWHM) спектров КР на рис. 3 в зависимости от содержания лонсдейлита.

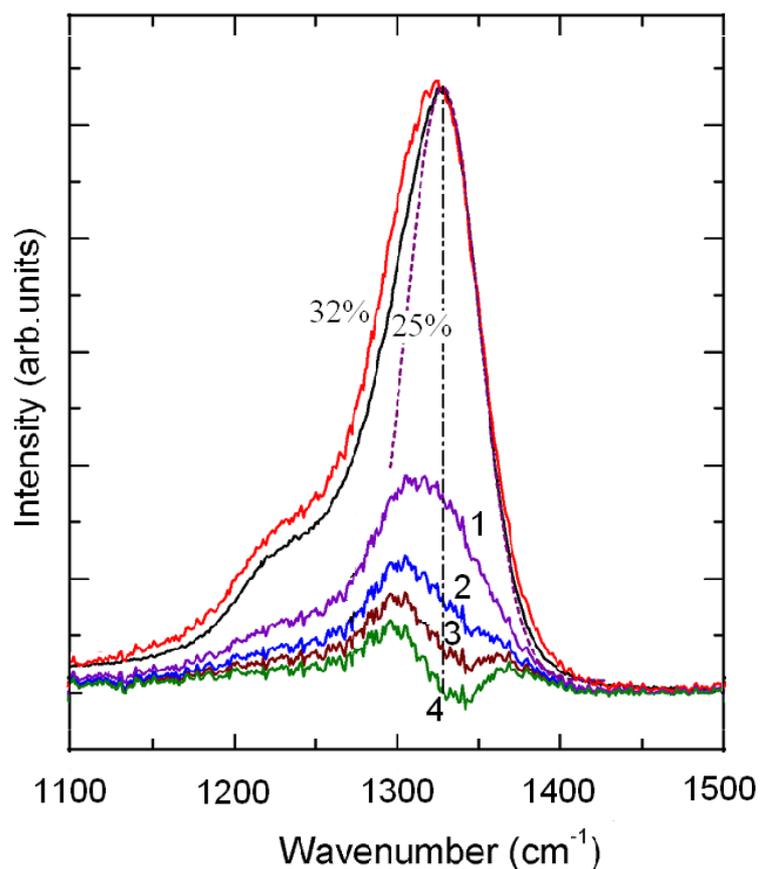


Рис. 5. Вверху два экспериментальных спектра КР образцов с разным соотношением долей алмаза и лонсдейлита. Красный спектр содержит 32% лонсдейлита, черный спектр - 25%. Внизу приведены четыре разностных спектра, полученные при умножении вычитаемого спектра с меньшим содержанием лонсдейлита на коэффициенты $k = 0.68$ (1), 0.85 (2), 0.93 (3), 1 (4). Пунктирная линия показывает величину асимметрии пиков.

Получить спектр КР «чистого» лонсдейлита путем вычитания спектра алмаза из спектра КР смешанных алмазно-лонсдейлитовых образцов трудно из-за большой неопределенности ширины и положения алмазной полосы. Поскольку, как мы упоминали выше, лонсдейлит - это дефектный алмаз со случайной упаковкой слоев, алмазная полоса в спектре КР смешанных алмазно-лонсдейлитовых образцов может сильно уширяться и сдвигаться с увеличением содержания лонсдейлита. Очевидно, что для получения наименьшей погрешности необходимо произвести вычитание двух экспериментальных спектров КР, имеющих разное, но близкое соотношение долей алмаза и лонсдейлита, чтобы ширина алмазного пика осталась практически прежней. К счастью, у нас нашлось два образца с близким содержанием лонсдейлита 25 и 32%. Когда мы приравняли амплитуды их КР спектров (см. рис.5), стало видно, что их правые стороны совпадают, то есть, в этом случае оказалось, что ширина алмазного пика осталась практически прежней. Здесь из спектра образца с содержанием 32% лонсдейлита вычитается спектр образца с содержанием 25%. При этом максимальный вклад в разностный спектр должен быть связан с разностью вкладов лонсдейлита, а не с изменением ширины алмазной полосы из-за дефектов. Как указывалось ранее в нашей работе [19], интенсивность спектров КР алмазно-лонсдейлитовых образцов пропорциональна процентному содержанию кубического алмаза. Поскольку вычитаемый спектр содержит больше кубического алмаза, его нужно домножить на разные коэффициенты $k < 1$. Мы домножали на 0.68, 0.85, 0.93 и 1, чтобы минимизировать вклад спектра алмаза (Рис.5, 4 спектра внизу). При коэффициенте $k = 0.85$ основная полоса разностного спектра резко сужается, т.к. уширение вызванное в импактитной смеси наличием основных полос лонсдейлита при $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ и алмаза при $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$ уменьшается из-за исчезновения вклада алмаза, поэтому наилучшим представляется спектр (2) с коэффициентом $k = 0.85$. Нужно помнить, что если в спектре кубического алмаза присутствовали низкочастотные максимумы фонной плотности состояний в зоне Бриллюэна, то они также убираются при вычитании. Поэтому разность спектров с высокой точностью представляет дополнительную структуру без вклада 3С алмаза. Каким из трех способов указанных во введении идентифицировать эту структуру лонсдейлита, представленную спектром (2) на рис. 5, мы пока не знаем. Эта дополнительная структура соответственно может быть суммарным вкладом либо от дефектов упаковки кубического алмаза, либо от политипов со случайным порядком упаковки кубических и гексагональных слоев, либо от сложной смеси политипов $2nH$, куда входит и лонсдейлит.

Предположим сначала, что дополнительная структура обусловлена суммарным вкладом политипов со случайным порядком упаковки кубических и гексагональных слоев в одном направлении, которые вместе не обладают ни кубической, ни гексагональной симметрией и не являются простой их физической смесью. В этом случае в образцах при увеличении концентрации лонсдейлита должны образовываться структуры с разными КР спектрами и с разными симметриями, которые будут приводить к произвольным сдвигам суммарного КР спектра, что противоречит эксперименту. Более того, эти структуры будут иметь примерно одинаковую амплитуду. Однако из рис. 3 видно, что при увеличении вклада лонсдейлита спектры КР монотонно увеличиваются и асимметрично уширяются, что говорит об увеличении вклада какой-то однотипной структуры с определенной симметрией. Еще нужно учесть, что мы исследуем поликристаллический порошок, когда спектры КР для всех направлений усредняются.

В таком случае дополнительная структура представленная спектром (2) на рис. 5 описывается либо первым способом, т.е., вкладом от дефектов упаковки кубического алмаза, либо третьим способом, т.е., вкладом от сложной смеси политипов $2nH$. Чтобы определить вид этой дополнительной структуры нужно провести её деконволюцию с помощью несимметричных гауссовых контуров. Из рис. 6 видно, что после деконволюции мы полу-

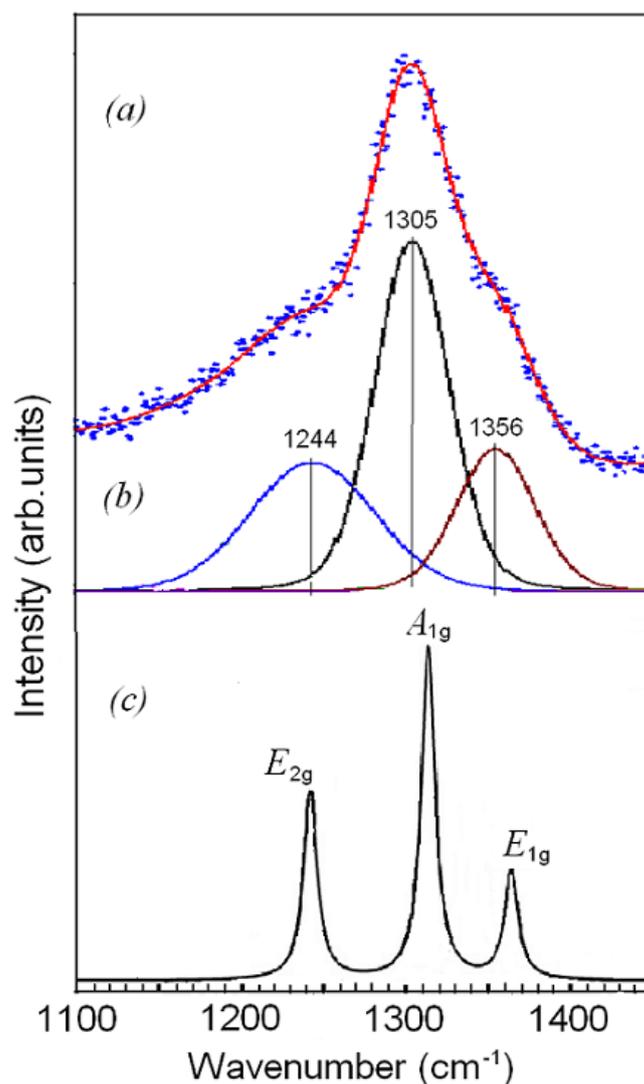


Рис. 6. (a) Экспериментальный разностный спектр КР (2) лонсдейлита, взятый из рис. 5 (синие точки). (b) Три активные в КР первого порядка колебательные моды E_{2g} , A_{1g} и E_{1g} , полученные при деконволюции из верхнего спектра, суммарный спектр которых изображен красной линией на верхнем спектре. (c) Теоретический спектр КР лонсдейлита, полученный с помощью расчетов *ab initio* с учетом лоренцевых профилей пиков полушириной 10 cm^{-1} [4].

чили три широкие оптические моды положения которых хорошо согласуются с результатами первопринципных расчетов сделанных в работе [4] для трех активных в КР 1-ого порядка оптических мод в лонсдейлите. *Ab-initio* расчеты спектра КР лонсдейлита проводились с использованием гибридного функционала, т.к. эти функционалы обеспечивают очень высокую точность при воспроизведении колебательных свойств кристаллов. В частности, здесь был применен обменно-корреляционный функционал Ли, Янга и Парра скорректированный на 16% Хартри-Фоковским обменным членом [20]. Согласно первопринципным расчетам, наиболее интенсивная полоса на экспериментальном спектре КР при 1305 cm^{-1} была приписана продольной оптической A_{1g} колебательной моде, а две другие полосы при 1244 cm^{-1} и 1356 cm^{-1} были приписаны поперечным оптическим E_{2g} и E_{1g} колебательным модам. Эти полосы сильно уширены ($\sim 50 - 60 \text{ cm}^{-1}$) и немного ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) сдвинуты в сторону низких энергий из-за дефектности лонсдейлита.

Таким образом получается, что дополнительная структура обусловлена вкладом только одного гексагонального компонента - лонсдейлита. Из рис. 3 видно, что при увеличении содержания лонсдейлита всего до 4 %, полуширина пика КР увеличивается почти в

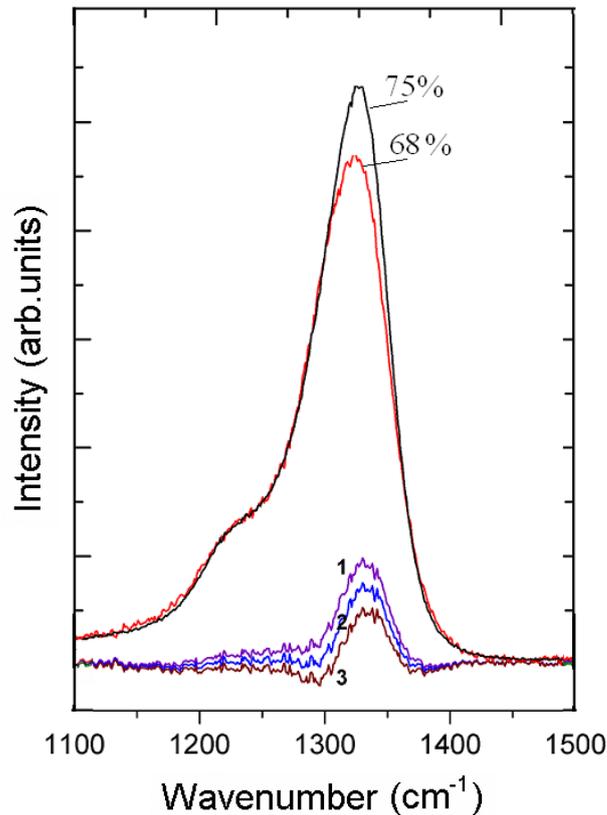


Рис. 7. Вверху два экспериментальных спектра КР образцов с разным соотношением долей алмаза и лонсдейлита. Черный спектр содержит 75%, красный - 68% кубического алмаза. Внизу приведены три разностных спектра, полученные при умножении вычитаемого спектра с меньшим содержанием кубического алмаза на коэффициенты $k = 0.80$ (1), 0.85 (2), 0.90 (3).

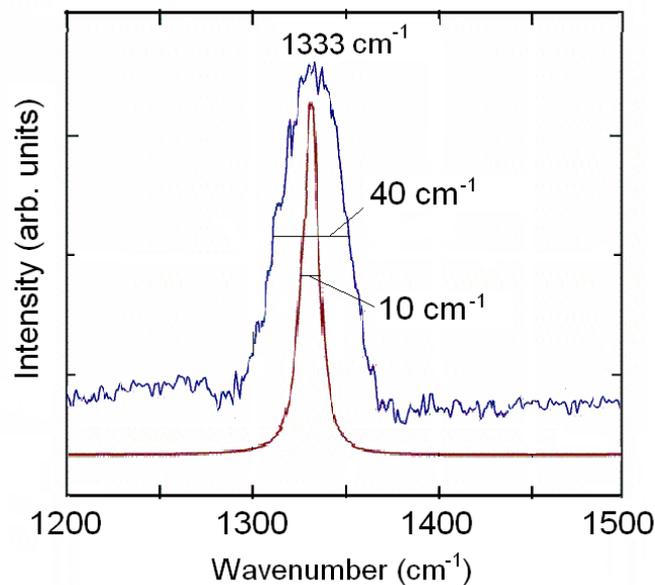


Рис. 8. Сравнение двух спектров КР кубического алмаза. Выше показан разностный спектр (2) из рис.7 с полушириной линии 40 cm^{-1} , ниже представлен спектр импактного алмаза не содержащего лонсдейлит из рис. 3 с полушириной линии 10 cm^{-1} .

три раза до 30 cm^{-1} , т.е., дефектность кубического алмаза сильно возрастает. Предположим сначала, что под влиянием температуры и давления происходит гетерогенная кристалли-

зация и образуются слои лонсдейлита, как описано в методах 2 и 3 во введении. Мы считаем, что добавка только 4 слоев лонсдейлита к 96 слоям кубического алмаза не может вызвать такого сильного изменения структуры кубического алмаза, что приведет к увеличению полуширины пика КР в три раза. Но другое дело, если мы получаем лонсдейлит не с помощью роста и кристаллизации, а деформированием кубического алмаза. В этом случае деформация может быть довольно значительной, до тех пор, пока 4% алмаза не изменят свои d -интервалы до значений, характерных для лонсдейлита. Это замечание служит дополнительным аргументом в пользу того факта, что дополнительная структура описывается первым способом, т. е., вкладом от дефектов упаковки кубического алмаза. Из сказанного выше следует, что из суммарного экспериментального спектра КР алмаза-лонсдейлита можно извлечь спектр КР «чистого» лонсдейлита, т. е., импактные алмазы из кратера Попигай можно рассматривать как простую физическую смесь кубического и гексагонального алмаза.

Чтобы полностью идентифицировать политипный состав нанокристаллических импактных алмазов необходимо получить спектр КР «чистого» алмаза аналогичным образом, путем вычитания спектра лонсдейлита из спектра КР смешанных алмазно-лонсдейлитовых образцов. Мы используем те же спектры, что и на рис. 5, только теперь мы совместим по амплитуде нижние части спектров, которые определяют количество лонсдейлита. Из рис. 7 видно, что спектры практически совпали, за исключением величины алмазных пиков, то есть разностный спектр должен быть связан только с разностью вкладов кубического алмаза. Теперь из спектра образца с содержанием 75% кубического алмаза вычитается спектр образца с содержанием 68% кубического алмаза. Вычитаемый спектр содержит больше лонсдейлита, поэтому, как и в первом случае, его нужно домножить на разные коэффициенты $k < 1$. Мы домножали на 0.80, 0.85, и 0.90, чтобы минимизировать вклад спектра лонсдейлита (Рис.7, внизу 3 спектра) - самым подходящим оказался спектр 2. На рис. 8 приведены для сравнения два спектра кубического алмаза, разностный спектр 2 из рис. 7 с полушириной линии 40 см^{-1} и спектр импактного алмаза не содержащего лонсдейлит из рис. 3 с полушириной линии 10 см^{-1} . Получается, что в импактном алмазе, который содержит ~ 30% лонсдейлита, алмазная полоса кубического алмаза 3С уширяется в 4 раза и не сдвигается по энергии с увеличением содержания лонсдейлита, это значит, что в образцах отсутствует сжимающее или растягивающее напряжение.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя форму экспериментальных спектров КР, мы показали, что увеличение лонсдейлита в импактных алмазах, лучше всего объясняется первым способом указанным во введении, т. е., увеличением дефектности кубического алмаза, как описано в работе [2]. Оказалось, что второй способ, характеризующий беспорядок штабелирования кубических и гексагональных слоев, не очень хорошо подходит для описания структуры лонсдейлита в импактных алмазах. Этот способ хорошо работает при описании кристаллизации льда после гомогенного зарождения из капель чистой воды при атмосферном давлении [21]. Может быть это связано с тем, что в нашем случае процесс зарождения лонсдейлита носит резко гетерогенный характер, т.к. сначала из графита образуется дефектный кубический алмаз, спектр КР которого имеет полуширину 10 см^{-1} без образования лонсдейлита. Во-вторых, анизотропные деформации, во время ударных событий могут делать неоднозначными результаты кристаллического зарождения гексагональных атомных слоев. И в-третьих, эта теория не учитывает очень большого увеличения уширения спектров КР, которое неразрывно связано с увеличением количества лонсдейлита.

В заключение можно сказать, что нам удалось в отличие от метода дифракции рентгеновских лучей идентифицировать политипный состав импактных алмазов с помощью КР спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] C. Frondel, U.B. Marvin, Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond, *Nature* 214 (1967) 587–589.
- [2] P. Nemeth, L.A.J. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, P. Buseck, Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5447–5452.
- [3] D. Kraus, A. Ravasio, M. Gauthier, D. Gericke, J. Vorberger, S. Frydrych, J. Helfrich, L.B. Fletcher, G. Schaumann, B. Nagler, B. Barbrel, B. Bachmann, E.J. Gamboa, S. Göde, E. Granados, G. Gregori, H.J. Lee, P. Neumayer, W. Schumaker, T. Döppner, R.W. Falcone, S.H. Glenzer, M. Roth, Nanosecond formation of diamond and lonsdaleite by shock compression of graphite, *Nat. Commun.* 7 (2016) 10970.
- [4] A.P. Jones, P.F. McMillan, C.G. Salzmann M. Alvaro, F. Nestola, M. Prencipe, D. Dobson, R. Hazael, M. Moore, Structural characterization of natural diamond shocked to 60 GPa; implications for Earth and planetary systems, *Lithos* 265 (2016) 214–221.
- [5] C.G. Salzmann, B.J. Murray, J.J. Shephard, The extent of stacking disorder in diamond, *Diam. Related Mater.* 59 (2015) 69–72.
- [6] D.C. Smith, L.F. Dobrzhinetskaya, G. Godard, H.W. Green, *Diamond Lonsdaleite Graphite Relations Examined by Raman Mapping of Carbon Microinclusions inside Zircon at Kumdy Kol, Kokchetav, Kazakhstan: Evidence of the Metamictization of Diamond, Ultrahigh- Pressure Metamorphism 25 Years after the Discovery of Coesite and Diamond.* Elsevier, (2011) 43–75.
- [7] V.A. Greshnyakov, E.A. Belenkov, Investigation on the formation of lonsdaleite from graphite, *J. Exp. Theor. Phys.* 124 (2017) 265–274.
- [8] B. Kulnitskiy, I. Perezhhogin, G. Dubitsky, V. Blank, Polytypes and twins in the diamond-lonsdaleite system formed by high-pressure and high-temperature treatment of graphite, *Acta Crystallographica. Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* B69 (2013) 474–479.
- [9] D. C. Smith, G. Godard, UV and VIS Raman spectra of natural lonsdaleites: Towards a recognised standard, *Spectrochim. Acta Part A* 73 (2009) 428–435.
- [10] S.V. Goryainov, A.S. Krylov, Yu. Pan, I.A. Madyukov, M.B. Smirnov, A.N. Vtyurin, Raman investigation of hydrostatic and nonhydrostatic compressions of OH- and F-apophyllites up to 8 GPa, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 439–447.
- [11] *Model S506 Interactive Peak Fit, User's Manual*, Canberra Industries Inc, Canberra (2002).
- [12] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi, H. Mimura, Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption

- spectra in Si nanometer-sized crystallites, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 2827–2830.
- [13] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Häusermann, Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan, *High Pressure Res.* 14 (1996) 235–248.
- [14] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General structure analysis system (GSAS). Report LAUR. 86–748, Los Alamos National Lab, New Mexico (2000).
- [15] V.L. Masaitis, Popigai crater: Origin and distribution of diamond-bearing impactites, *Meteorit. Planet. Sci.* 33 (1998) 349–359.
- [16] F. Isobe, H. Ohfuji, H. Sumiya, T. Irifune, Nanolayered diamond sintered compact obtained by direct conversion from highly oriented graphite under high pressure and high temperature, *J. Nanomaterials*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/380165> (2013).
- [17] S.K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, P.F. McMillan, Pressure-induced amorphization and an amorphous-amorphous transition in densified porous silicon, *Nature* 414 (2001) 528–530.
- [18] S. Praver, R. Nemanich, Raman spectroscopy of diamond and doped diamond, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362 (2004) 2537–2565.
- [19] S.V. Goryainov, A.Y. Likhacheva, S.V. Rashchenko, A.S. Shubin, V.P. Afanas'ev, N.P. Pokhilenko, Raman identification of lonsdaleite in Popigai impactites, *J. Raman Spectrosc.* 45 (2014) 305–313.
- [20] M. Prencipe, M. Bruno, F. Nestola, M. Pierre, P. Nimis, Toward an accurate *ab initio* estimation of compressibility and thermal expansion of diamond in the [0, 3000 K] temperature and [0, 30 GPa] pressures ranges, at the hybrid HF/DFT theoretical level, *American Mineralogist* 99 (2014) 1147–1154.
- [21] T.L. Malkin, B.J. Murray, C.G. Salzmann, V. Molinero, S.J. Pickeringa, T.F. Whale, Stacking disorder in ice I, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 60–76.