

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЛОНСДЕЙЛИТЕ

С. В. Горяйнов^а, А. Ю. Лихачева^{а,б}, Н. Н. Овсяук^{а*}

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 17 января 2018 г.

Представлены результаты исследования поликристаллического порошка системы алмаз-лонсдейлит из кратера Попигаи (Сибирь) с помощью УФ микрокомбинационного рассеяния (КР) света и синхротронной рентгеновской дифракции. Путем вычитания двух экспериментальных спектров КР алмазно-лонсдейлитовых образцов, имеющих близкое соотношение долей алмаза и лонсдейлита, когда максимальный вклад в разностный спектр связан с разностью вкладов лонсдейлита, а не с изменением ширины алмазной полосы, нам удалось получить спектр «чистого» лонсдейлита, деконволюция которого позволила выделить все три активные в КР колебательные моды E_{2g} , A_{1g} и E_{1g} , положения которых хорошо согласуются с результатами расчетов *ab initio*.

DOI: 10.7868/S0044451018070027

1. ВВЕДЕНИЕ

Алмаз имеет ряд политипов, из которых лонсдейлиту (также называемому гексагональным алмазом, политип 2H) уделяется особое внимание. Лонсдейлит впервые был описан почти 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. Такие импактные алмазы представляют собой поликристаллические агрегаты, состоящие преимущественно из кубических и гексагональных алмазных наночастиц и остаточного кристаллического графита [2]. 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 работе [3] указывается, что политипы 2H не могут образовываться из-

за отсутствия строгого упорядочения слоев в исходном графите, испытывающем неоднородные напряжения при ударных воздействиях. В результате образующийся алмаз содержит огромное количество дефектов упаковки, поэтому материалы, обозначаемые термином лонсдейлит, представляют собой дефектные алмазы со случайным порядком упаковки слоев. Политипы 2H с идеальной структурой могут быть получены только в процессе эпитаксиального роста алмазных кристаллов на подложке с определенной морфологией [4]. Однако такой механизм не может реализовываться при образовании алмазоподобных материалов в местах падения метеоритов. Моделирование условий, при которых 2H-политип алмаза формируется из графита, показало, что этот процесс возможен в результате статического сжатия графита при высоких давлениях [5]. Причем во всех этих случаях синтезируемый продукт также содержит кубический алмаз, графит или их вместе. При ударных воздействиях на графит будут формироваться алмазные кристаллы со случайной упаковкой слоев, и получить чистый политип 2H таким способом нельзя. В связи с этим можно сказать, что с кристаллографической точки зрения лонсдейлит — это дефектный алмаз со случайной упаковкой слоев, различающихся не только порядком их чередования, но и гексагональностью. Поэтому наиболее

* E-mail: ovsyuk@igm.nsc.ru

интенсивные дифракционные максимумы на рентгенограммах располагаются при близких углах дифракции, в результате для нанокристаллических образцов эти максимумы сильно размыты и при перекрытии формируются суммарные дифракционные максимумы, так что итоговая рентгенограмма становится похожей на дифрактограммы других поли типов и, в первую очередь, поли типа $3C$. Таким образом, для нанокристаллических алмазов нельзя однозначно идентифицировать поли типный состав. В результате в литературе представлены, как правило, очень широкие перекрывающиеся спектры КР этих углеродных агломератов, которые невозможно однозначно интерпретировать. В дополнение к этому недавно появилась работа [6], в которой с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа было показано, что дефекты и двойники в кубическом алмазе обеспечивают объяснение характерных d -интервалов и рефлексов, приписываемых лонсдейлиту. Результаты этих исследований подвергают сомнению существование лонсдейлита вообще и указывают на необходимость переоценки интерпретации многих связанных с лонсдейлитом публикаций.

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Целью настоящей работы стало получение такого спектра КР импактного алмаза со случайной упаковкой слоев, различающихся не только порядком их чередования, но и гексагональностью, который позволил бы отыскать следы дефектного лонсдейлита. Мы использовали импактные алмазы из импактного кратера Попигай диаметром около 100 км, расположенного на севере Красноярского края, произведенного метеоритным ударом около 35 миллионов лет назад. 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. 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 пучком, использовалась малая интенсивность 1 мВт падающего на образец излучения. Дополнительно для сравнения снимались спектры КР тех же образцов со сверхслабой интенсивностью излу-

чения 0.1 мВт, которые оказались попарно идентичными, без сдвига частоты КР полос импактных алмазов. Эти тестовые измерения показывают отсутствие нагрева в зоне возбуждения спектров КР. Спектры КР записывались на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с 1024-пиксельным LN/CCD-детектором с использованием микроскопа Olympus BX41 [7]. Спектральное разрешение было равно приблизительно 3.0 см^{-1} при частотном сдвиге 1300 см^{-1} . Для деконволюции спектров КР, которые были представлены как асимметричные гауссовские функции, использовался пакет программ PeakFit [8]. Следует отметить, что асимметричный подход к деконволюции колебательного спектра наночастиц обоснован и широко используется [9]. 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 $0.3685 \text{ \AA}$, средний размер частиц поликристаллического порошка составляет 200 мкм. Для регистрации дифракции использовался многоканальный детектор Image Plate MAR345. Интенсивность дифракционных колец интегрировалась программой FIT2D [10]. Пики измеренных дифрактограмм анализировались методом разложения на функции Фойгта с использованием метода Ритвельда в программном пакете GSAS [11].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

На рис. 1 показана дифрактограмма поликристаллического порошка, представленная как зависимость интенсивности дифрагирующего излучения от угла дифракции 2θ . Поскольку, согласно предыдущим измерениям рентгеновской дифракции в углеродных импактатах [12] и синтетических аналогах [13], 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 метода Ритвельда и с учетом преимущественного эффекта ориентации определяется содержание лонсдейлита в двухкомпонентной смеси. Дифрактограмма, представленная на рис. 1, показывает значительную интенсивность рефлексов лонсдейлита (100)L и (101)L, которые можно считать характеристическими, так как

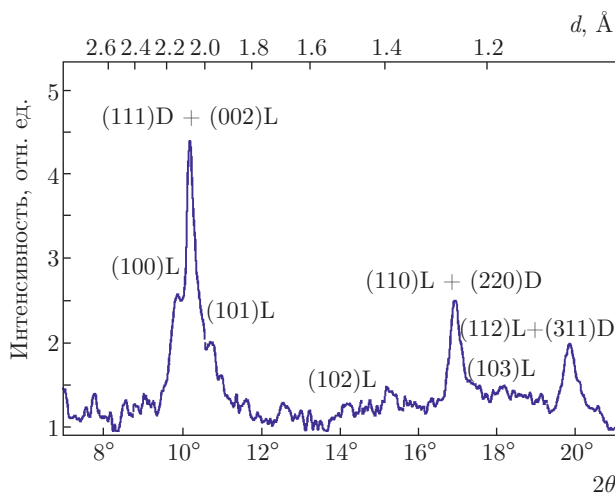


Рис. 1. Дифрактограмма поликристаллического порошка из импактного кратера Попига́й, записанная с использованием синхротронного излучения с $\lambda = 0.3685 \text{ \AA}$. Вверху показана шкала межплоскостных расстояний d , соответствующих углу дифракции 2θ по формуле Брэгга – Вульфа: $2d \sin \theta = n\lambda$, где λ — длина волны монохроматического рентгеновского излучения и n — порядок отражения от кристаллической плоскости. В этом порошке содержание лонсдейлита, определенное методом Ритвельда, составляет 49 %

они расположены отдельно от алмазных рефлексов. Таким образом, можно сказать, что лонсдейлит в наших образцах присутствует. Интенсивности двух других рефлексов лонсдейлита (102)L и (103)L, расположенных отдельно от алмазных пиков, не превышают шумовые выбросы, но известно, что комбинационное рассеяние света является более чувствительным методом к кристаллическости структуры, чем дифракция рентгеновских лучей. Так, в работе [14] 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.

На рис. 2 приведены спектры КР наших образцов, имеющих разное содержание лонсдейлита от 0 до 42 %, 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 выбрали образцы размером приблизительно 200 мкм, в разных точках которых получали примерно одинаковые спектры КР с фокусировкой

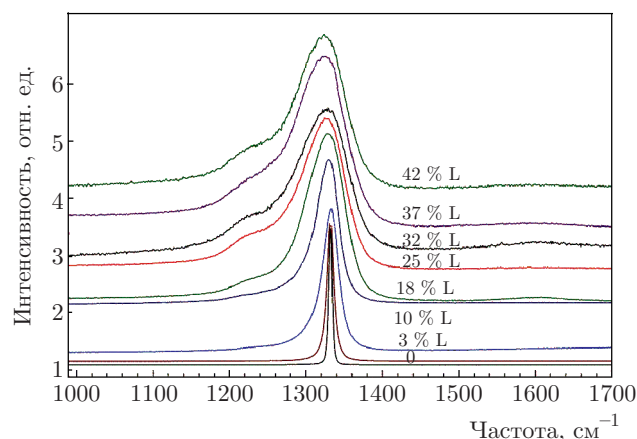


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектры КР образцов поликристаллического алмазно-лонсдейлитового порошка из кратера Попига́й, содержащих разное количество лонсдейлита. Самый нижний спектр природного алмаза из кимберлитов приведен для сравнения

луча примерно 1 мкм, т. е. образцы были однородные. На рис. 2 видно, что спектры при увеличении лонсдейлита плавно уширяются, чуть-чуть сдвигаются влево и при содержании 18 % лонсдейлита появляется небольшая особенность при 1215 см^{-1} , которая постепенно увеличивается. Таким образом, видно, что при переходе от образца к образцу, не наблюдаются разбросы в ширине алмазной линии из-за вариации плотности алмазных дефектов, так как мы подбирали однородные образцы. Еще нужно учитывать, что большая плотность протяженных дефектов может приводить к эффекту ограничения фононов в кристаллической решетке алмаза, который снимает запрет на проявление в КР фононных состояний алмаза из низкочастотной области. Поэтому в спектре могут проявляться максимумы всей фононной плотности состояний алмаза в зоне Бриллюэна [15]. Чтобы избавиться от вклада кубического алмаза, его следует вычесть из нашего спектра.

Получить точный спектр КР 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 сильно уширяется и сдвигается с увеличением содержания лонсдейлита. Очевидно, что для получения наименьшей погрешности необходимо провести вычитание двух экспериментальных спектров КР, имеющих разное, но близкое соотношение долей ал-

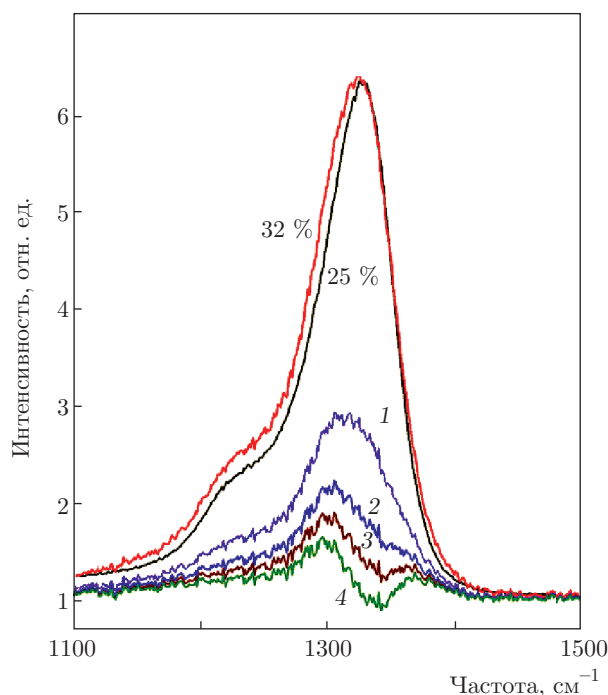


Рис. 3. (В цвете онлайн) Вверху два экспериментальных спектра КР образцов с разным соотношением долей алмаза и лонсдейлита. Красный спектр содержит 32 % лонсдейлита, черный спектр — 25 %. Внизу приведены четыре разностных спектра, полученные при умножении вычитаемого спектра с меньшим содержанием лонсдейлита на коэффициент $k = 0.68$ (1), 0.85 (2), 0.93 (3), 1 (4)

маза и лонсдейлита, чтобы ширина алмазной линии осталась прежней. Здесь из спектра образца с содержанием 32 % лонсдейлита вычитается спектр образца с содержанием 25 %, при этом на рис. 3 видно, что правые стороны полос совпадают. Тогда 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 [16], интенсивность спектров КР алмазно-лонсдейлитовых образцов пропорциональна процентному содержанию кубического алмаза. Поскольку вычитаемый спектр содержит больше кубического алмаза, его нужно умножить на разные коэффициенты $k < 1$. Мы умножали на 0.68, 0.85, 0.93 и 1, чтобы минимизировать вклад спектра алмаза (рис. 3, внизу четыре спектра). При коэффициенте $k = 0.85$ основная полоса разностного спектра резко сужается, так как уширение, вызванное в импактной смеси расщеплением основных полос лонсдейлита при $\approx 1300 \text{ см}^{-1}$ и алмаза при $\approx 1332 \text{ см}^{-1}$, пропадает из-за исчезновения вклада алмаза. Поэтому наилучшим представ-

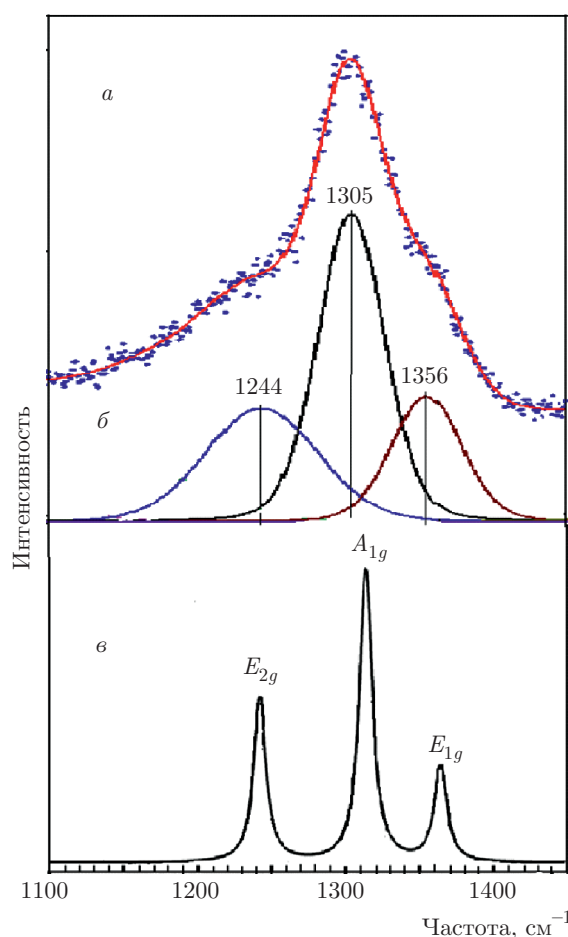


Рис. 4. (В цвете онлайн) а) Экспериментальный разностный спектр КР 2 лонсдейлита, взятый из рис. 3 (синие точки). б) Три активные в КР первого порядка колебательные моды E_{2g} , A_{1g} и E_{1g} , полученные при деконволюции из верхнего спектра, суммарный спектр которых изображен красной линией на верхнем спектре. в) Теоретический спектр КР лонсдейлита, полученный с помощью расчетов *ab initio* с учетом лоренцевых профилей пиков полушириной 10 см^{-1} [17]

ляется спектр 2 с коэффициентом $k = 0.85$. Нужно помнить, что если в спектре кубического алмаза присутствовали низкочастотные максимумы фоновой плотности состояний в зоне Бриллюэна, то они также были убраны при вычитании. Поэтому мы считаем, что максимальный вклад в разностный спектр должен быть связан с разностью вкладов лонсдейлита.

Затем из этого спектра, который представляет вклад примерно 7 % «чистого» лонсдейлита, с помощью деконволюции несимметричных гауссовых контуров удалось впервые выделить все три активные в КР первого порядка колебательные оптические мо-

ды, положения которых хорошо согласуются с результатами расчетов *ab initio*, выполненных в работе [17] (рис. 4). Расчеты *ab initio* спектра КР лонсдейлита проводились с использованием гибридного функционала, так как 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 [18].

Согласно расчетам *ab initio*, наиболее интенсивная полоса в экспериментальном спектре КР при 1305 см^{-1} была приписана продольной оптической A_{1g} колебательной моде, а две другие полосы при 1244 см^{-1} и 1356 см^{-1} были приписаны поперечным оптическим E_{2g} и E_{1g} колебательным модам. Эти полосы сильно уширены ($50\text{--}60\text{ см}^{-1}$) и немного ($\sim 10\text{ см}^{-1}$) сдвинуты в сторону низких энергий из-за дефектности лонсдейлита.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно современным представлениям [3, 19] структуры $3C$ и $2H$ могут объединяться через сложную промежуточную смесь, которая приводит к появлению других политипов $2nH$ с последовательностями укладки с большим периодом. Но, несмотря на то, что политипы $3C$ и $2nH$ имеют множество кристаллографических плоскостей с одинаковыми расстояниями d и их рентгенограммы трудно отличить, спектр КР показывает все разрешенные оптические фононы гексагональной зоны Бриллюэна, что свидетельствует о наличии протяженных последовательностей гексагональных упаковок в наших естественных образцах. То есть итоговый спектр КР после вычитания спектра кубического алмаза представляет собой уширенный спектр политипа $2H$, полученный с помощью расчетов *ab initio*.

Таким образом, мы считаем, что УФ микрокомбинационное рассеяние света может применяться для диагностики таких политипических кубично-гексагональных структур.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП, поддержанного Министерством образования и науки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Frondel and U. B. Marvin, *Nature* **217**, 587 (1967).
2. H. Ohfuji, T. Irifune, K. D. Litasov et al., *Sci. Rep.* **5**, 14702 (2015).
3. В. А. Грешняков, Е. А. Беленков, *ЖЭТФ* **151**, 310 (2017).
4. Y. Lifshitz, X. F. Duan, N. G. Shang et al., *Nature* **412**, 404 (2001).
5. F. P. Bundy and J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.* **46**, 3437 (1967).
6. P. Nemeth, L. A. J. Garvie, T. Aoki et al., *Nat. Comm.* **5**, 5447 (2014).
7. S. V. Goryainov, A. S. Krylov, Yu. Pan et al., *J. Raman Spectrosc.* **43**, 439 (2012).
8. *Model S506 Interactive Peak Fit, User's Manual*, Canberra Industries Inc, Canberra (2002).
9. Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto et al., *Phys. Rev. B* **48**, 2827 (1993).
10. A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland et al., *High Pressure Res.* **14**, 235 (1996).
11. A. C. Larson and R. B. Von Dreele, Report LAUR, pp. 86–748, Los Alamos National Lab., New Mexico (2000).
12. V. L. Masaitis, *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 349 (1998).
13. F. Isobe, H. Ohfuji, H. Sumiya, and T. Irifune, *J. Nanomaterials*, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/380165> (2013).
14. S. K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, and P. F. McMillan, *Nature* **414**, 528 (2001).
15. S. Prawer and R. Nemanich, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **362**, 2537 (2004).
16. S. V. Goryainov, A. Y. Likhacheva, S. V. Rashchenko et al., *J. Raman Spectrosc.* **45**, 305 (2014).
17. A. P. Jones, P. F. McMillan, C. G. Salzmann et al., *Lithos* **265**, 214 (2016).
18. M. Prencipe, M. Bruno, F. Nestola et al., *Amer. Mineralogist* **99**, 1147 (2014).
19. C. G. Salzmann, B. J. Murray, and J. J. Shephard, *Diam. Related Mater.* **59**, 69 (2015).