

**СТРУКТУРНЫЕ НАРУШЕНИЯ АЛМАЗА
ПО ДАННЫМ КАРС-СПЕКТРОСКОПИИ***М. Ф. Вигасина, А. А. Иванов, Р. Ю. Орлов*

В кристаллах природного алмаза нередко обнаруживаются двойникование, пластические деформации и иные дефекты. Возможны локальные сдвиги упаковки гофрированных слоев (111) с кубического мотива *ABCABC* на гексагональный мотив *ADAD*, в результате чего создаются элементарные пластинчатые выделения лонсдейлита [1].

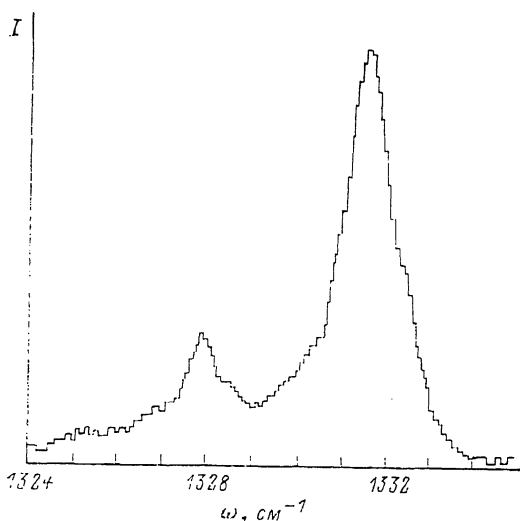
Рентгенографически лонсдейлит установлен в породах метеоритных кратеров [2], в продуктах ударного [3] и детонационного [4] синтеза алмаза. Имеются указания на присутствие тонких пластинчатых включений лонсдейлита в природных сильно люминесцирующих алмазах [5]. Однако прямых спектроскопических подтверждений этому нет. Между тем использование природного алмаза в электронике делает обнаружение включений лонсдейлита актуальной задачей. Для ее решения возможно применение спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) в нелинейно-оптическом варианте — спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) [6], которая обладает высоким спектральным разрешением и, что наиболее важно, не испытывает помех со стороны люминесценции.

Фундаментальные колебания лонсдейлита

Пластинчатый		Трехмерный		
Тип симметрии	$\omega, \text{см}^{-1}$	Тип симметрии	$\omega, \text{см}^{-1}$	
A'_1	1326	A_{1g}	1332	
	1259		B_{2u}	1039
	926	E_{2g}		1184
	416		E''	E_{1g}
1205	E_{2u}	366		
1185		A''_2		B_{1g}
306	683			

Колебательный спектр трехмерного кристалла лонсдейлита (пр. гр. C_{6h}^4 , число атомов в примитивной ячейке $Z=4$) содержит 6 фундаментальных колебаний, три из которых: 1335 см^{-1} (A_{1g}), 1243 см^{-1} (E_{1g}), 1184 см^{-1} (E_{2g}) являются комбинационно-активными [7].

Пластинчатые выделения лонсдейлита, а их толщина не превышает нескольких нанометров [1], должны иметь более широкий спектр оптически активных мод. Так, пластинчатый лонсдейлит с толщиной пластин в две элементарные ячейки, т. е. 4 слоя гофрированных шестиугольников углерода (пр. гр. D_{6h}^1 , $Z=8$), имеет колебательное представление $\Gamma = (A_1' + 4E'')_{\text{кр}} + 3E'_{\text{кр, ик}} + 3A''_{\text{ик}} + (A_2'' + E')_{\text{акуст}}$.



Спектр КАРС пластически деформированного кристалла алмаза.

При расчете частот пластинчатого кристалла использовалась модель обобщенного валентно-силового поля, при этом поле в пределах пластин задавалось набором констант, найденных в [7] и уточненным по результатам КР-спектроскопии алмаза, а связи между пластинами были произвольно ослаблены в 10 раз. Расчет выполнен по программе, разработанной в лаборатории колебательной спектроскопии Института химии силикатов АН СССР (см. таблицу).

Как видно, колебание A_1' (1326 см^{-1}) тонкой пластины лонсдейлита испытывает в сравнении с порождающим его колебанием A_{1g} трехмерного лонсдейлита, а также F_{2g} алмаза (1332 см^{-1}) незначительное снижение частоты. Существеннее трансформируется спектр в его остальной части. В интервале частот неполносимметричных колебаний трехмерного лонсдейлита возникают дополнительные частоты, в частности, вследствие снятия альтернативного запрета.

В реальных условиях в кристалле алмаза с неоднородным распределением лонсдейлита в виде групп пластинок разной толщины в соответствующих областях спектра КР возможно наблюдение размытых линий, число и ширины которых могут изменяться при смене точки наблюдения в кристалле. При этом колебание A_1' сохранится в интервале $1326-1332 \text{ см}^{-1}$. Задача обнаружения малых количеств лонсдейлита, заключенного в кристалле алмаза в виде тонких прослоек, сводится, таким образом, к выделению слабой линии типа A_1' на фоне интенсивного крыла линии F_{2g} алмаза. Эта задача решается с помощью амплитудно-поляризационного варианта КАРС — АП КАРС.

Экспериментально исследовался кристалл интенсивно люминесцирующего

алмаза беззотонного типа, испытывший, согласно рентгеновской топограмме, сильную пластическую деформацию.

При возбуждении спонтанного КР аргоновым лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 4765, 4880, 5145 \text{ \AA}$) линия 1332 см^{-1} располагалась на высоком пьедестале интенсивной желто-зеленой люминесценции, которая исключала наблюдение каких-либо дополнительных линий.

АП КАРС спектроскопия осуществлялась на описанной в [8] установке с помощью излучения второй гармоники лазера на АИГ и перестраиваемого лазера на красителе. Спектральное разрешение составляло 0.2 см^{-1} , регистрация спектра велась с усреднением по 40 вспышкам. Исследовались пластины толщиной 0.5 мм, вырезанные из алмаза в ориентации (011).

Для подавления сильной линии F_{2g} алмаза использовалась геометрия взаимодействия $e_1 \parallel e_2 \parallel (100)$, где e_1 и e_2 — векторы поляризации волн второй гармоники и лазера на красителе. В этой геометрии не возбуждается рассеяние на недиагональных компонентах тензора поляризуемости F_{2g} алмаза, и в то же время не исключается рассеяние в лонсдейлите на диагональных компонентах A_{1g} (A'_1).

В спектре АП КАРС были зарегистрированы характерная для алмаза линия 1332 см^{-1} шириной 2 см^{-1} , а также линия 1328 см^{-1} шириной 1.4 см^{-1} (см. рисунок), которую следует, по-видимому, отнести к колебанию A'_1 тонких пластинчатых выделений лонсдейлита.

Анализируя спектры КАРС, необходимо учитывать, что в отличие от спонтанного КР сигнал КАРС пропорционален квадрату комбинационной восприимчивости, чем объясняются относительное подавление более слабых линий и наблюдение в спектре лонсдейлита лишь одной линии.

Авторы выражают благодарность Т. М. Зайцевой и С. В. Титкову за подбор образцов для исследования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Сохор М. И., Футергендлер С. И. // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 4. С. 759—762.
- [2] Frondel C., Marvin U. // Nature. 1967. V. 214. N 5088. P. 587—588.
- [3] Bundy F. P., Truel L. F. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 2. P. 503—509.
- [4] Ададуров Г. А., Балувев А. В., Бреусов О. Н. // Изв. АН СССР, неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 4. С. 649—653.
- [5] Клия М. О., Милуеве В. А. // Сб. «Рост кристаллов». Ереван, 1977. В. 12. С. 298—307.
- [6] Ахманов С. А., Коротеев Н. И. // Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 543 с.
- [7] Вигасина М. Ф. // ДАН СССР. 1991. Т. 317. № 5. С. 1213—1215.
- [8] Вигасина М. Ф., Иванов А. А., Орлов Р. Ю. // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1985. Т. 26. № 2. С. 100—102.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
13 мая 1991 г.

© Физика твердого тела, том 34, № 2, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 2, 1992

О ДАЛЬНОДЕЙСТВИИ ПРИ РЕАКЦИИ ВИДА $A+B=0$

В. В. Антонов-Романовский

В последнее время большое внимание уделяется процессам возникновения «упорядоченных» структур из «неупорядоченных» [1]. В настоящей статье по этому поводу высказываются некоторые соображения на основе наших работ,