

УДК 549.211:549.082:585.36.

Н. Б. Решетняк, В. А. Езерский

Комбинационное рассеяние света в природных алмазах

Приводятся результаты систематического исследования на количественном уровне параметров контура (ширины, спектрального положения, характера расщепления) фундаментального КР — активного колебания $\nu(F_{2g}) = 1332 \text{ см}^{-1}$ в природных алмазах разного генезиса. Для сопоставления изучены также синтетические монокристаллы, полученные в статических условиях. Показано, что при количественном подходе удается выявить заметные различия в КР-спектроскопических свойствах алмазов разного происхождения. Особенно заметные отклонения характеристик колебания $\nu(F_{2g})$ от таковых для идеальной алмазной решетки наблюдаются в импактных алмазах. Ширина рамановской линии в алмазах этого типа хорошо коррелирует с их рентгенографическими характеристиками. Наибольшие значения ширины (50 см^{-1} и более) зафиксированы в алмазах, содержащих около 30 % фазы лонсдейлита. Обсуждается возможность использования параметров спектра КР алмаза в качестве типоморфного признака. Дублетная структура пика КР, обнаруженная в одном из алмазов метеорита Новый Урей, объясняется частичным снятием вырождения $\nu(F_{2g})$ за счет высокой остаточной механической нагрузки.

Алмаз, являющийся основной высокобарической фазой углерода, кристаллизуется в кубической сингонии (O_h^7 , $Z=2$) с тетраэдрическим расположением связей С—С вокруг каждого атома углерода [2]. Гомоядерность его кристаллической решетки в сочетании с ее высокой симметрией определяют простоту колебательного спектра алмаза. В ИК-спектре минерала, как известно [14], нет ни одной активной колебательной частоты первого порядка. В спектре комбинационного рассеяния (КР) имеется всего одно трижды вырожденное фундаментальное колебание $\nu(F_{2g})$, параметры которого для структурно совершенной алмазной решетки детально исследованы в широком интервале температур (при 300 К $\nu = 1332,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, ширина $\gamma = 1,65 \pm \pm 0,02 \text{ см}^{-1}$ [19]).

Для исследования особенностей реальной структуры природных алмазов до сих пор использовался главным образом один из методов колебательной спектроскопии — ИКС [3]. Что касается другого метода — спектроскопии КР, то она с этой целью практически не применялась. Принято было считать, что спектры КР «одинаковы для всех природных алмазов» [3], а следовательно, малоинформативны для изучения их кристаллического строения.

Первое сообщение об увеличении ширины линии КР $\nu(F_{2g})$ в природных алмазах до 13 см^{-1} * сделано японскими исследователями совсем недавно [17, 18]. Ими приводилось три спектра КР алмазов из урейлита AdH-77257. Сравнивая затем значения параметра γ в указанных и синтетических алмазах, где γ варьирует в широких пределах в зависимости от способа синтеза [18], авторы высказали предположение

* Здесь и в дальнейшем под термином «ширина» подразумевается полная ширина линии КР на половине высоты ее максимума. Указанное в работах [17, 18] значение этой ширины (γ) трудно сопоставимо с результатами наших измерений, так как оно приводится без указания ширины аппаратной функции спектрометра и учета поправок на инструментальные искажения.

о возможности образования метеоритных алмазов путем химического осаждения из газа или пара [16].

Таким образом, имеющиеся в литературе сведения о параметрах γ и ν линии (F_{2g}) = 1332 см^{-1} в природных алмазах немногочисленны и ограничиваются данными лишь для совершенных в структурном отношении кимберлитовых алмазов [19], а также для алмазов из указанного каменного метеорита. В связи с этим представляло интерес продолжить на более представительном экспериментальном материале

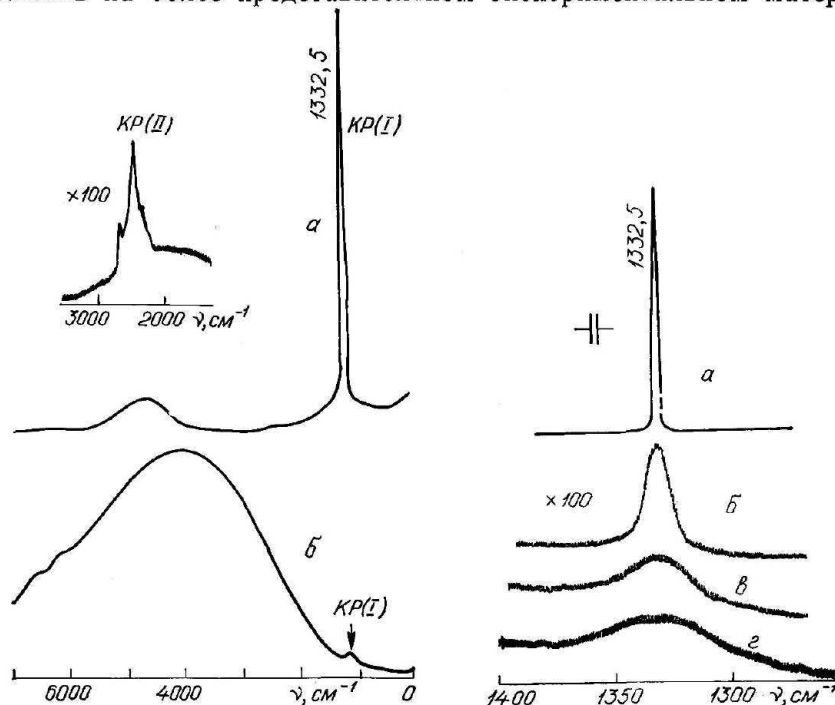


Рис. 1. Типичные спектры лазерного вторичного свечения кимберлитового (а) и импактного (б) алмазов. I, II — полосы КР первого (I) и второго (II) порядка.

Рис. 2. Изменения формы контура линии КР при переходе от кимберлитового (а) к импактным (б—е) алмазам.

количественные (с учетом поправок на аппаратные искажения) измерения параметров γ и ν контура линии основного КР-активного колебания в алмазах разного генезиса и выявить пределы изменений этих параметров в природных алмазах в зависимости от условий и способа их образования. Этой цели и посвящена настоящая работа.

Методом КР изучено около 300 образцов алмазов (из них 250 природных) размером от 5—10 мкм до нескольких миллиметров. Монокристаллические алмазы представлены в большей степени природными разновидностями из кимберлитовых трубок и россыпей Сибири и Урала (размер зерен $d=0,5—8$ мм) и из метаморфогенных толщ Казахстана ($d \approx 0,1—0,2$ мм), и в меньшей степени — синтетическими алмазами разных марок (d до 0,5 мм), полученными при статических нагрузках. Среди поликристаллических агрегатов изучены алмазы из метеорита Новый Урей ($d \sim 5—20$ мкм), а также импактные алмазы, образованные при импульсном сжатии графита («апографитовые») [8] и угольного вещества («апоугольные») [6] размером 0,5—4 мм, извлеченные как из импактитов ряда метеоритных кратеров, так и из россыпей.

Спектры КР исследовались на лазерном микронзондовом раман-спектрометре RTI-30 фирмы «Дилор» (Франция) со спектральной шириной щели 1—6 см^{-1} . Для возбуждения спектров КР использовалась

синяя линия Ar^+ лазера (модель 164-06 фирмы «Spectra—Physics») с $\lambda=488$ нм мощностью 20—100 мВт. При количественной обработке результатов измерений вводились поправки на аппаратные искажения контуров полос КР по методике, описанной в работе [9]. Точность волнового числа для узких линий $\text{КР} \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$ для широких $\sim \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Образцы размером менее 0,2 мм изучались в режиме лазерного микрозондирования (с локальностью около 1 мкм) с использованием оптического микроскопа «Олимпус», входящего в комплекс RTI-30. В режиме накопления сигнала спектры регистрировались с помощью ЭВМ.

Как показали измерения, в кимберлитовых алмазах ювелирного качества основная линия КР имеет очень высокую интенсивность (рис. 1) и представляет собой почти идеальный лоренцовский контур, параметры которого (γ и ν) практически полностью соответствуют литературным данным [19]. В дефектных разновидностях (типа «борт», алмазах «с оболочкой» и графитизированных кристаллах) обычно наблюдается незначительное (до 2—2,5 см^{-1}) уширение основного пика КР, в то время как его спектральное положение почти не меняется. Большинство синтетических кристаллов, напротив, обнаруживает за-

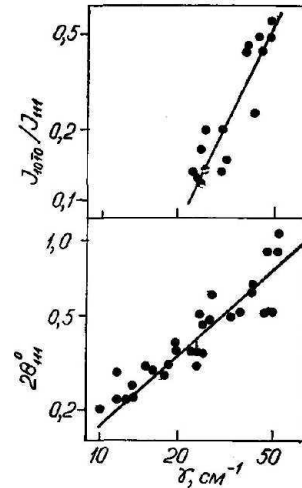


Рис. 3. Зависимость рентгеновских характеристик I_{1010}/I_{111} и $2\theta_{111}^\circ$ от ширины линии КР (γ) в апографитовых импактных алмазах. (I_{1010}/I_{111} — отношения пиковой интенсивности линии $d_{1010}=0,218$ нм лонсдейлита к интенсивности суммарного отражения от $d_{111}=0,206$ нм алмаза и $d_{0002}=0,206$ нм лонсдейлита).

метное (до 1,5 см^{-1}) низкочастотное смещение рамановской линии, тогда как ее ширина меняется незначительно.

Более широкие вариации γ и ν наблюдались в импактных алмазах и в первую очередь в апографитовой их разновидности. Количественные измерения, проведенные для более чем 200 образцов таких поликристаллов, показали, что ширина γ основного пика КР здесь меняется от 2,5 до нескольких десятков см^{-1} (рис. 1, 2). Наибольшие значения γ (25 см^{-1} и выше) зарегистрированы в образцах, содержащих, по рентгенографическим данным, значимые концентрации лонсдейлита. При этом, как видно из рис. 3, обнаруживается хорошая корреляция ширины рамановской линии и рентгеновских характеристик исследованных поликристаллов. При содержании в них лонсдейлита около 25—30% γ достигает 50 см^{-1} и более. Такое увеличение ширины спектра КР в природных алмазах ранее не наблюдалось, а отмечалось лишь в синтетических алмазных пленках [10].

В импактных алмазах нам пока не удалось наблюдать каких-либо новых линий КР, которые могли бы быть приписаны высокobarической гексагональной фазе углерода — лонсдейлиту, в связи с чем представляется интересным более подробно обсудить возможности проявления линий КР этой фазы в спектрах импактных алмазов. Лонсдейлит, как известно [11], кристаллизуется в гексагональной сингонии (D^4_{6h} , $Z=4$). Структуры алмаза и лонсдейлита соотносятся между собой как кубическая и гексагональная плотнейшие упаковки, отличающиеся друг от друга порядком чередования углеродных атомных слоев в направлении [111] кубической фазы. Для получения информации о спектрах КР таких соединений в колебательной спектроскопии широко используется так называемая «теория зонных отображений» [12, 20]. Согласно работам [12, 20], изменение периодичности в упаковке слоев кри-

сталла в каком-либо направлении преобразует «нецентральные» колебательные моды исходной решетки, соответствующие этому направлению (т. е. моды, лежащие вне точки Γ зоны Бриллюэна), в центральные, что в итоге приводит к дополнительному возбуждению активных в КР мод. В соответствии с данными работ [12, 20] значения колебательных частот лонсдейлита могут быть получены отображением частот фононов точки L зоны Бриллюэна алмаза, соответствующей направлению $[111]$, в центр зоны (рис. 4). Теоретико-групповой анализ дает затем

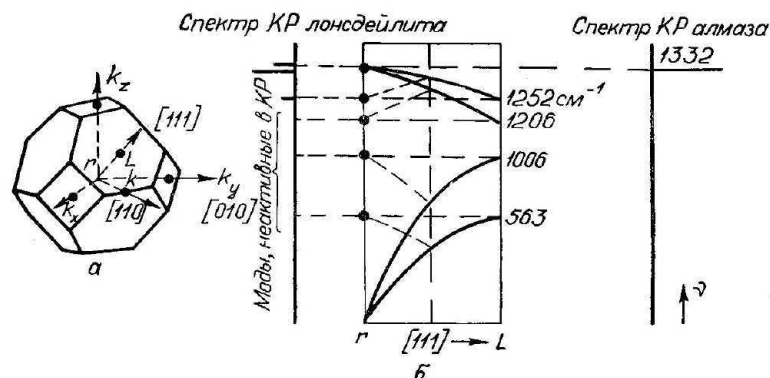


Рис. 4. К интерпретации спектра КР лонсдейлита: а — зона Бриллюэна алмаза [1]; б — дисперсия фононных ветвей алмаза в направлении $\Gamma \rightarrow L$ зоны Бриллюэна. Частоты фононов в точке L приводятся по оптическим данным работы [15].

возможность установить, какие из фононов, «переброшенных» в точку Γ , являются КР-активными. По аналогии с работой [15], где изучалась гексагональная фаза кремния, изоструктурная лонсдейлиту, можно показать, что в лонсдейлите имеются три КР-активные частоты — одна линия в области 1250 см^{-1} , связанная с продольным оптическим колебанием $\omega(LO) = 1252 \text{ см}^{-1}$ в точке L зоны Бриллюэна алмаза (рис. 4), и дублет в области 1330 см^{-1} обусловленный расщеплением основного фундаментального трижды вырожденного колебания $\nu(F_{2g})$ кубической фазы в гексагональном кристаллическом поле лонсдейлита. При этом можно полагать, что центр тяжести указанного дублета по частоте примерно совпадает с линией $\nu(F_{2g})$ алмаза (длины связей С—С и углы между ними в алмазе и лонсдейлите одинаковы), а расщепление является малым, так как оба колебания, соответствующие компонентам дублета, генетически связаны с одним и тем же колебанием $\nu(F_{2g})$ и близки по форме к соответствующим колебаниям алмаза. Таким образом, основная дублетная линия КР лонсдейлита должна проявляться в спектре на одной частоте с интенсивным пиком $\nu(F_{2g})$ алмаза, что сильно затрудняет ее наблюдение. Более слабый пик лонсдейлита около 1250 см^{-1} нам пока также не удалось наблюдать, по-видимому, из-за очень сильного фона люминесценции изученных поликристаллов. Итак, уширенный пик около 1330 см^{-1} в лонсдейлитсодержащих импактных алмазах представляет собой суперпозицию спектра КР алмаза и лонсдейлита. Результирующая ширина этой линии, очевидно, отражает общую дефектность поликристалла и может быть использована в качестве меры этой дефектности, как рекомендуется в работе [10] для синтетических пленок. Что касается спектров КР апоугольных импактных алмазов, и особенно алмазов метеорита Новый Урей, то для них наряду с уширением характерно значительное низкочастотное смещение рамановской линии (рис. 5). Наиболее вероятной причиной этого является, по-видимому, некоторое разуплотнение их кристаллической решетки за счет высокого содержания посторонних примесей, наследуемых от исходного, преобразуемого ударной волной углеродистого вещества [6].

Данные по КР-спектроскопии различных алмазов представлены на рис. 5 в виде диаграммы в координатах γ и ν . Как видно из диаграммы, алмазы разного генезиса занимают на ней вполне определенные, хотя и частично перекрывающиеся поля. Кимберлитовые, синтетические, импактные апографитовые и метеоритные алмазы заметно различаются по своим параметрам. Последние две разновидности алмазов образуют на диаграмме как бы самостоятельную ветвь. Они обладают и однотипными, характерными только для них свойствами [8]. При этом

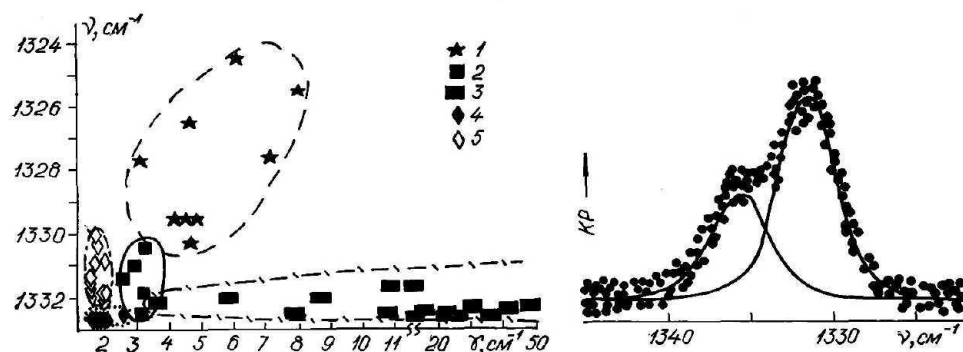


Рис. 5. Взаимозависимость параметров основной линии КР в алмазах разного типа (γ — ширина, ν — положение максимума): 1—3 — в поликристаллических импактных алмазах из уреилита Новый Урей (1), апоугольных из импактных стекол (2), апографитовых из импактитов (3); 4, 5 — в монокристаллах алмазов из кимберлитов и эклогитов (4), синтезированных искусственно в статических условиях (5).

Рис. 6. Дублетная структура линии КР в алмазе из метеорита Новый Урей (точки — экспериментально наблюдаемый контур).

считается, что алмазы в метеорите Новый Урей возникли в результате ударных процессов за счет тонкодисперсного вещества типа сажи. Из полученных данных следует, что величина γ в природных импактных алмазах может изменяться в гораздо более широких пределах (от $2,5 \text{ см}^{-1}$ до 50 см^{-1}), чем это предполагалось ранее в работе [18] на основании данных о вариации этой величины у алмазов, синтезированных взрывом ($\gamma > 20 \text{ см}^{-1}$). Указанная нижняя граница γ для импактных алмазов ($2,5 \text{ см}^{-1}$), как видно из рис. 5, одновременно является и верхней границей для изученных природных и синтетических монокристаллов алмаза*. Несмотря на то, что данные рис. 5 охватывают далеко не все разновидности алмазов, очевидно, что параметры γ и ν представляют несомненный интерес с точки зрения возможности их использования в качестве типоморфного признака, который может быть полезен как для уточнения генезиса природных алмазов, так и для получения информации об источнике исходного для них углеродистого вещества в случае их импактного происхождения.

При детальном изучении спектров КР алмазов метеорита Новый Урей обнаружено, что на одном из них рамановский пик имеет четкую дублетную структуру. На рис. 6 виден спектр КР этого алмаза, зарегистрированный с малой спектральной шириной щели (1 см^{-1}) в режиме накопления ($N=5$). При этом форма аппаратной функции спектрометра была строго симметрична, так что усложнение структуры здесь не могло быть объяснено инструментальными искажениями. Разложение дублета на элементарные составляющие (сплошные линии на рис. 6) показало, что отношение интегральных интенсивностей компонент с точностью до 2% удовлетворяет соотношению 2:1. Из всего

* Столь сильные различия нижней границы γ в природных и искусственных алмазах взрывного происхождения указывают на некорректность выводов о генезисе природных алмазов, основанных на их сопоставлении с синтетическими только по этому параметру [18].

можно сделать вывод о том, что указанный дублет соответствует не суперпозиции каких-либо двух самостоятельных фаз**, а обусловлен снятием вырождения колебания $\nu(F_{2g})$, распадающегося по схеме $F_{2g} \rightarrow E_g + A_{1g}$. Низкочастотная, более интенсивная компонента является здесь дважды вырожденной, а высокочастотная — невырожденной. Наблюдаемое расщепление может быть, на наш взгляд, обусловлено одной из двух причин. Во-первых, этот дублет можно было бы отождествить со спектром КР лонсдейлита. Однако такое объяснение кажется маловероятным, поскольку наличие столь крупных (размером в несколько микрометров) кристаллов лонсдейлита не только не характерно для импактных алмазов данной разновидности [4], но и вообще в природных образцах не наблюдалось [7]. Кроме того, в области 1250 см^{-1} , где должна была проявиться еще одна КР-активная линия лонсдейлита, — никаких линий не обнаружено. Вторая причина, представляющаяся наиболее вероятной, связана с существованием в микрокристалле остаточного механического напряжения, индуцированного ударной волной. Поскольку вырождение снято лишь частично, указанное напряжение должно быть приложено по одной из осей высокого порядка алмаза — [111], либо [100] [13]. При этом невырожденной компоненте дублета соответствует более высокая спектральная частота, поэтому, по данным работы [13], рассматриваемый микроучасток алмаза — область сжатия, а не растяжения. Заметим, что подобная картина сильного расщепления основной линии КР в механически свободном природном алмазе наблюдается впервые.

В работе [13] получены соотношения, связывающие дублетное расщепление $\delta\nu$ линии КР алмаза с величиной нагрузки, приложенной по осям [100] или [111]: $\delta\nu([100]) = 0,073 \text{ см}^{-1}/\text{кбар}$; $\delta\nu([111]) = 0,22 \text{ см}^{-1}/\text{кбар}$. Это позволяет по величине $\delta\nu$ численно оценить остаточное напряжение в деформированном кристалле. В нашем случае оно оценивается в 20 — 50 кбар (в зависимости от кристаллографической оси, по которой приложена остаточная нагрузка). Полученная величина, как оказалось, близка к значениям остаточной деформации в паракристаллах апографитовых импактных алмазов, оцененной ранее в работе [5] по оптическим данным. Отметим также, что большая величина расщепления рамановского пика в алмазе из уреилита, связанная с высокой остаточной механической нагрузкой, свидетельствует наряду с другими фактами в пользу выводов В. А. Масайтиса и др. (доклад на Годичной сессии ВМО, 1988 г.) о ведущей роли ударных процессов при образовании алмазов этого типа.

Таким образом, параметры реального контура линии фундаментального колебания $\nu(F_{2g}) = 1332 \text{ см}^{-1}$ природных алмазов оказываются весьма чувствительными к различным отклонениям их кристаллической решетки от идеальной и могут быть использованы для уточнения или определения генезиса алмазов, особенно при обнаружении их в древних и современных россыпях.

1. Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. Т. 2.— М.: Мир, 1978.— 352 с.
2. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов.— М.: Мир, 1967.— 390 с.
3. Бокий Г. Б., Безрукова Г. Н., Ключев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы.— М.: Наука, 1986.— 222 с.
4. Вдовыкин Г. П. Алмазы в метеоритах.— М.: Наука, 1970.— 127 с.
5. Гневушев М. А., Зильберштейн А. Х., Крашенинникова Г. Е. Двупреломление алмазов из ударно-метаморфизованных пород // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1986.— Вып. 4.— С. 442—445.

** Линии КР таких фаз, как графит, троилит, камасит и др., образующих сростки с алмазами в метеорите Новый Урей [4], лежат в другой области спектра и имеют существенно более низкие сечения рассеяния, чем пик $\nu(F_{2g})$ алмаза, поэтому вблизи исследуемой дублетной линии они не проявляются.

6. *Езерский В. А.* Гипербарические полиморфы, возникшие при ударном метаморфизме углей // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1986.— Вып. 1, ч. 115.— С. 26—29.
7. *Курдюмов А. В., Пилякевич А. Н.* Фазовые превращения в углероде и нитриде бора.— Киев: Наук. думка, 1979.— 188 с.
8. *Масайтис В. Л., Гневушев М. А., Шафрановский Г. И.* Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.— 1979.— Вып. 3, ч. 108.— С. 257—273.
9. *Смирнов В. Н.* Учет аппаратурных искажений в ИК спектроскопии с помощью функций Фойхта // Вестн. Моск. ун-та.— 1959.— 1.— С. 61—73.
10. *Соболев Е. В.* Тверже алмаза.— М.: Наука, 1980.— 125 с.
11. *Сохор М. И., Футергендлер С. И.* Рентгенографическое исследование образований кубического алмаза — лонсдейлит // Кристаллография.— 1974.— 19, вып. 4.— С. 759—762.
12. *Feldman D. W., James H., Parker Jr. et all.* Raman Scattering in 6H SiC // Phys. Rev.— 1968.— 170, N 3.— P. 698—704.
13. *Grimsditch M. H., Anastassakis E., Cardona M.* Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond // Phys. Rev. (B).— 1978.— 18, N 2.— P. 901—904.
14. *Hardy J. R., Smith S. D.* Two-phonon IR lattice absorption in diamond // Philos. Mag.— 1961.— 6.— P. 1163—1172.
15. *Kobliska R. J., Solin S. A.* Raman Spectrum of Wurtzite Silicon // Phys. Rev.— 1973.— 8, N 8.— P. 3799—3801.
16. *Nagao K., Miyamoto M.* Chemical vapor deposition of diamonds from CH₄—H₂ mixture and the originy of diamonds in meteorites // Meteorities.— 1987.— 22, N 4.— P. 381—382.
17. *Miyamoto M., Matsuda J., Ito K.* Raman spectroscopy of Diamond in Ureilite and Implication of the Origin of Diamond // Geophys. Res. Lett.— 1988.— 15.— P. 1445—1448.
18. *Miyamoto M., Nishimura Y., Matsuda J., Ito K.* Raman Spectra of Ureilite Diamonds // LPSC XX.— 1989.— P. 709—710.
19. *Solin S. A., Ramdas A. K.* Raman spectrum of diamond // Phys. Rev. (B).— 1970.— 1, N 4.— P. 1687—1698.
20. *Verma A. R., Krishna P.* Polymorphism and Polytypism in Crystals.— New York, 1966.— 270 p.

Всесоюз. науч.-исследоват. геол. ин-т
М-ва геологии СССР, Ленинград

Поступила 19.11.89

SUMMARY. Raman spectra of about 300 diamond grains of different origin (natural single crystals from kimberlite and eclogite rocks, polycrystalline impact diamonds from several meteor craters and from the meteorite New Urei as well as synthetic single crystals, obtained under the static high pressure) are investigated quantitatively. It is observed that the parameters of fundamental triply degenerated Raman — active mode $\nu(F_{2g})=1332\text{ cm}^{-1}$ (halfwidth and peak position) in diamond can considerably differ from their ideal values. The high broadening of this line, the Raman shift and the doublet splitting are observed. The greatest value of halfwidth (50 cm^{-1}) is determined in impact diamonds, which contain, according to the X-ray data, about 30 % of the lonsdaleite phase. A good correlation is established between the halfwidth and X-ray data for impact diamonds. The possibility to observe the Raman lines of lonsdaleite in impact diamonds is discussed using theoretically predicted RS in terms of the «theory of zone Brillouine folding». It is discussed as possible to use the halfwidth and peak position of the Raman line as a typomorphic property which allows distinguishing diamond grains with different conditions of the origin and separating impact diamonds formed from the different carbon substrate. The doublet splitting of the Raman line of the diamond microcrystal from ureilite is explained by the existence of the shock-induced inelastic deformation in the crystal.