

УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

А. В. Ножкина, д-р техн. наук¹; **В. И. Костиков**, член-корр. РАН²;
А. И. Лаптев, д-р техн. наук², **И. И. Власов**, канд. физ-мат. наук³; **В. Б. Дудаков**¹

ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента» (ВНИИАЛМАЗ), г. Москва, РФ

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ
ФГБУН Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛОНСДЕЙЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ

В работе представлены результаты исследований структурных и фазовых превращений лонсдейлитсодержащих природных и синтетических алмазов методами КР спектроскопии, люминесценции, рентгено-фазового анализа. Объектами исследования являлись импактные алмазы Попигайского и Кумдыкольского месторождений, Бразильские импактные алмазы, наноалмазы динамического синтеза и природные алмазные порошки. Изучены фазовый и дефектно-примесный состав алмазов до и после НРНТ обработки. Показано, что при НРНТ обработке в алмазах происходят активные структурные превращения с появлением дополнительных азотно-примесных центров. При этом, когда процесс обработки проходит в области термодинамической стабильности алмаза, он вызывает превращение лонсдейлита в кубический алмаз вне зависимости от наличия катализатора. Фазовое превращение графита в алмаз происходит только в присутствии катализатора.

Ключевые слова: *спектроскопия комбинационного рассеивания, алмаз, лонсдейлит, графит, НРНТ обработка, азотно-примесные дефектные центры*

Природные и синтетические алмазы, содержащие в своем составе другие модификации углерода такие как графит и лонсдейлит способны претерпевать аллотропные или структурные превращения при различных воздействиях, что может существенно сказываться на свойствах алмаза. Если графит в алмазах достаточно обстоятельно изучен, то лонсдейлит вызывает большой интерес и непрекращающиеся дискуссии до сих пор несмотря на то, что известен уже более полувека. Лонсдейлит в незначительных количествах почти всегда присутствует в любых алмазах в виде дефектов упаковки, кристаллическая структура которых соответствует гексагональной решетке [1–6].

В алмазе практически всегда присутствуют плоские ростовые дефекты упаковки, тетраэдры дефектов упаковки, дислокационные петли со структурой дефектов упаковки внутри петли. Более того, просто расщепление полных дислокаций в алмазе на частичные, также вызывает образование между ними структур дефектов упаковки на атомарном уровне.

В таком виде лонсдейлит не наблюдается в отдельных рентгеновских дифракционных максимумах, а проявляется только в искажении дифракций от решетки алмаза, или вызывает эффекты аномального рассеяния, что особенно часто наблюдается на электроннограммах алмазов [1]. Однако в ряде импактных алмазов лонсдейлит проявляется самостоятельными дифракционными максимумами, что и послужило основой его открытия и идентификации как одной из полиморфных фаз углерода – гексагонального алмаза. Интенсивность дифракционных максимумов надежно рассчитана [2].

Таблица 1. Некоторые дифракционные параметры углеродных политипов

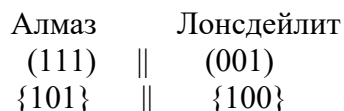
Density, g/sm ³	3,515		3,51			2,265			
Cell volume, Å ³	45,4		22,7			35,2			
Peak indexes, hkl	111	400	100	002	101	002	100	101	
The interplane Distances, Å	2,059	0,892	2,184	2,05	1,93	3,355	2,13	2,031	
Designations in formulas	-	-	I_L^{100}		$I_L^{101}=2I_L$	I_g^{002}	-	-	
R_i^{hkl}	Relative units.	39,8	4,5	18,8	10	9,7	79,2	2,8	14,35
	%	100	11,3	47,2	25,1	24,4	100	7,03	36,05
Diffraction angles for Cu-radiation, 2 Θ	43,94	119,14	41,4	43,2	47,0	26,56	42,38	44,58	

На основе этих данных позднее была разработана методика количественного рентгеновского анализа системы алмаз-лонсдейлит-графит [3].

В настоящее время показано, что концентрация лонсдейлита в некоторых разновидностях природных и синтетических (детонационных) алмазов может достигать более 70%, экспериментально достигнутая максимальная концентрация составляет ~95% (причем в условиях термодинамической стабильности PT [1]).

Тем не менее, в чистом виде лонсдейлит пока получить не удалось и, как правило, экспериментально приходится иметь дело с композициями алмаз-лонсдейлит.

По дифракционным данным в таких композициях алмаз и лонсдейлит обычно кристаллографически отчетливо связаны соотношениями [1, 2]



В природных поликристаллических композитах наблюдается достаточно отчетливая текстура этих фаз [4]. Все это свидетельствует о тесной связи условий формирования алмаза и лонсдейлита.

Поэтому, утверждения о том, что лонсдейлит является более твердым материалом, чем алмаз, скорее всего не обоснованы. По данным [5, 6] твердость природных лонсдейлитсодержащих алмазов даже несколько снижается с ростом содержания лонсдейлита, хотя вязкость разрушения имеет заметный максимум, примерно вдвое превосходящий вязкость разрушения обычного монокристалла алмаза, содержание лонсдейлита, скорее всего, связано и с совершенством строения самого кристалла алмаза. Например, в работе [5] показана зависимость размера блоков кристаллической решетки природных импактных монокристаллов алмазов от концентрации лонсдейлита. Но тот факт, что до сих пор не удается получить монокристалл лонсдейлита вызывает дискуссии по поводу его существования.

В работе [7] показано, что при исследовании морфологии двойниковых сростков округлых природных алмазов из россыпей Якутии и Бразилии методом гониометрии были обнаружены особые рефлексы отражения от некоторых плоских граней, в кристаллографической установке алмаза эти рефлексy интерпретируются как плоскости тетрагонтриоктаэдра $\{121\}$. Было определено, что на округлых двойниках алмаза, кроме

плоской В-грани октаэдра, появляется также плоская В-грань тетрагонтриоктаэдра {121}, находящаяся всегда в области двойникового шва. Автор полагает, что двойниковый шов можно считать фрагментом структуры гексагонального лонсдейлита, когерентно сросшегося плоской сеткой (0001) с гранью (111) кубического алмаза. Двойниковый шов, совмещающий структуры двух субиндивидов алмаза, представляет собой слой лонсдейлита толщиной по крайней мере в одну элементарную ячейку, ориентированный перпендикулярно оси *c*. Поэтому двойниковый шов, по мнению автора, можно уверенно называть природной наноструктурой лонсдейлита. Однако в виде отдельного зерна он не был зафиксирован, но тем не менее наличие характерных «лонсдейлитовых» отражений в картине рентгеновской дифракции позволяет уверенно диагностировать лонсдейлит в природных образцах [7]. Автор делает вывод о том, что так как в литературе не был ни разу отмечен факт раздельного существования лонсдейлита в отрыве от кубического алмаза, то вызывает сомнение выделение его в качестве самостоятельного минерального вида. В работах [8, 9] авторами было впервые однозначно установлено присутствие лонсдейлита в срастании с другими углеродными фазами и в виде отдельных обособлений монокристаллического строения размером 0,5–5,0 мкм. Авторы установили, что лонсдейлит в индивидуальных обособлениях представляет собой прозрачные слегка зеленоватые уплощенные частицы с кристаллическими очертаниями, преимущественно с тригонально-зубчатыми краями и слоистым строением, что наглядно демонстрируется интерференционной картиной на снимках в режиме «светлого поля», в то же время сверхтонкие частицы имеют пластинчатую форму по (002) лонсдейлита без четких кристаллических границ. На основании данных электронной дифракции установлено, что все они характеризуются монокристаллическим строением лонсдейлита. Элементный состав частиц подтвержден данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, которая демонстрирует моноуглеродный состав [9].

В работе [10] авторы исследовали с помощью электронного микроскопа высокой разрешающей способности алмаз из метеоритов Каньон Дьябло, в котором методом рентгеновской дифракции ранее было установлено наличие лонсдейлита. Авторы показали, что исследуемый алмаз содержит большое количество двойников кубического алмаза, дифракция от плоскостей которых могла быть ошибочно принята за дифракцию от лонсдейлита. Признаков гексагональной фазы на снимках авторы не нашли. В связи с этим они делают заключение о том, что лонсдейлит это дефектный алмаз, состоящий из наноразмерных двойников кубического алмаза и не существующий как отдельный материал. Авторы ставят под сомнение существование лонсдейлита и указывают на необходимость переоценки интерпретации многих связанных с лонсдейлитом фундаментальных и прикладных исследований [10].

По представленным работам можно привести ряд возражений, изложенных в докладе. Выводы авторов, представленные в работах [7–10] показывают, что нет единой точки зрения на природу лонсдейлита и эта проблема нуждается в проведении дальнейших исследований.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния высоких давлений (6–10 ГПа) на структурные и фазовые превращения в природных и синтетических алмазах при различных температурах термообработки (1200–1800 °С) в области термодинамической стабильности алмаза. В качестве объектов исследования выбраны лонсдейлитсодержащие природные алмазы и алмазы динамического синтеза. Кристаллическую структуру алмазов исследовали рентгенодифракционным методом с использованием дифрактометра ДРОН-3М.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ) измерены на спектрометре Horiba LabRAM HR800. Для возбуждения спектров КР и ФЛ использовался

полупроводниковый лазер с длиной волны 473 нм. Мощность возбуждающего излучения на выходе лазера составляла 100 мВт. При измерениях линий КР использовалась решетка 1800 штр./мм. При измерениях фотолюминесценции в диапазоне 477–800 нм использовалась решетка 600 штр./мм. Использовался короткофокусный объектив $\times 100$, фильтр D1 (ослабление возбуждающего сигнала в 10 раз). Щель на входе спектрометра составляла 100 мкм.

Термообработку проводили в камере высокого давления типа «тороид» на прессустановке ДО-137А. Плотность спеков определяли пикнометрическим методом.

Исследования природного лонсдейлитсодержащего алмаза показали, что даже при небольших концентрациях лонсдейлита его дифракционные максимумы на рентгенограммах проявляются достаточно отчетливо, как это показано на рис. 1.

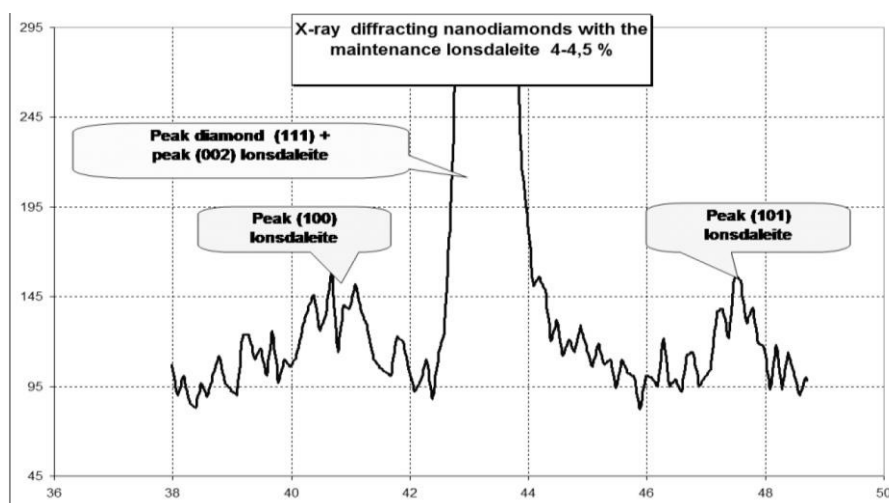


Рис. 1. Рентгенограмма природного импактного алмаза с малым содержанием лонсдейлита

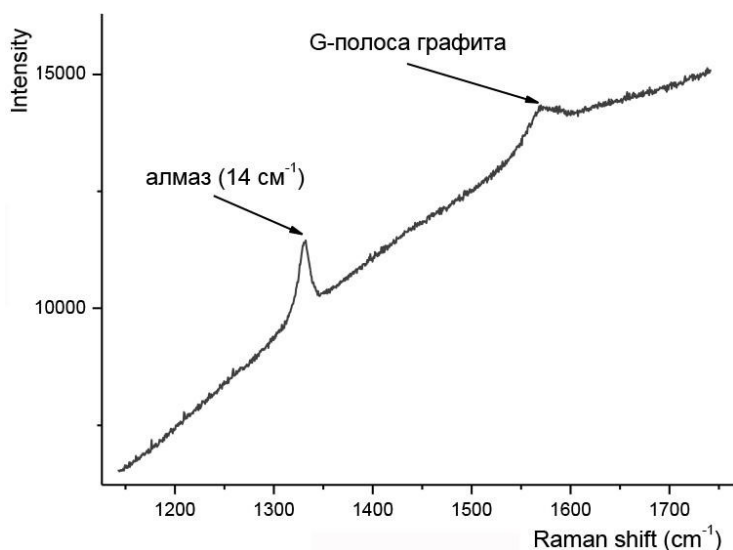


Рис. 2. КР спектр Попигайских темных импактных алмазов, образец № 1

Пик (101) лонсдейлита соответствует межплоскостному расстоянию 1,93 Å, пик (100) соответствует 2,184 Å, пик (111) + (002) соответствует 2,059 Å, – межплоскостному расстоянию кубического алмаза и 2,05 Å – межплоскостному расстоянию лонсдейлита (табл. 1).

При исследовании спектра КР Попигайских алмазов (рис. 2, 3) было обнаружено, что в различных точках образца, алмазный пик имеет различную ширину. Попадаются точки с узким алмазным пиком, шириной около 14 см^{-1} , а иногда попадают точки с широким алмазным пиком

(106 см^{-1}) Такое уширение может быть следствием наложения алмазного пика на люминесценцию, которая сильно изменяется при переходе в разные точки.

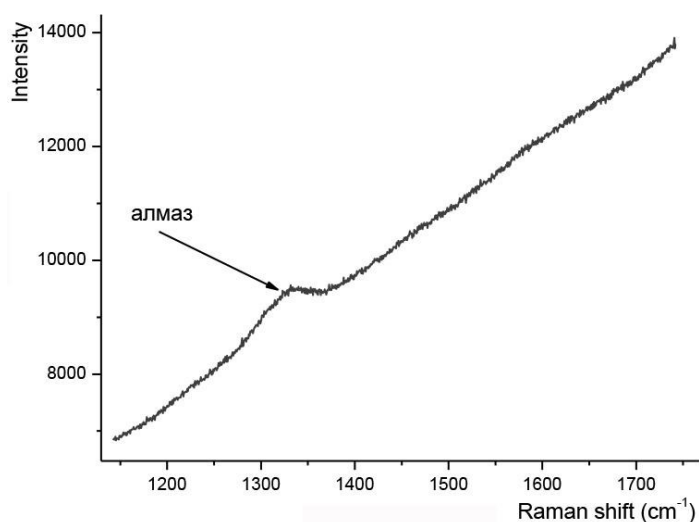


Рис. 3. КР спектр Попигайских темных импактных алмазов, образец № 2

При записи спектров люминесценции Попигайских алмазов (рис. 4, 5) в разных точках образца, были получены различные спектры, большинство имеет общие пики на 653 нм, 673 нм и 698 нм, при этом в некоторых точках был обнаружен сигнал от N-V-N центров.

На КР спектре Попигайских светлых алмазов хорошо виден алмазный пик, «сидящий» на люминесценции. Ширина алмазного пика на его полувысоте составляет примерно 16 см^{-1} , а сам он сдвинут на 1 см^{-1} влево (рис.

б). Показанный на рис. 7 спектр люминесценции характерен для всех исследованных точек этого образца.

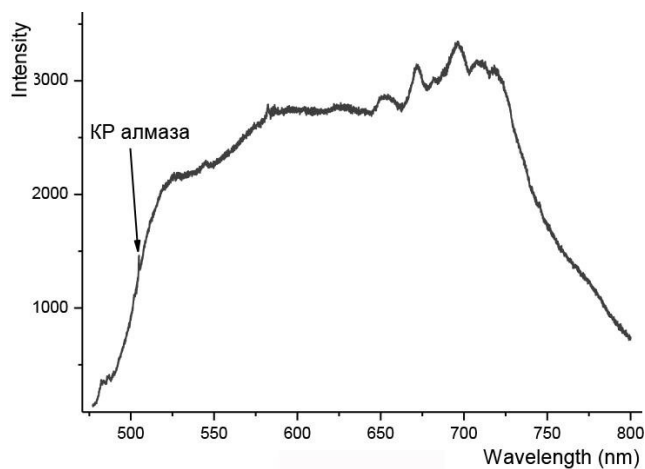


Рис. 4. Спектр люминесценции Попигайских алмазов, образец № 1

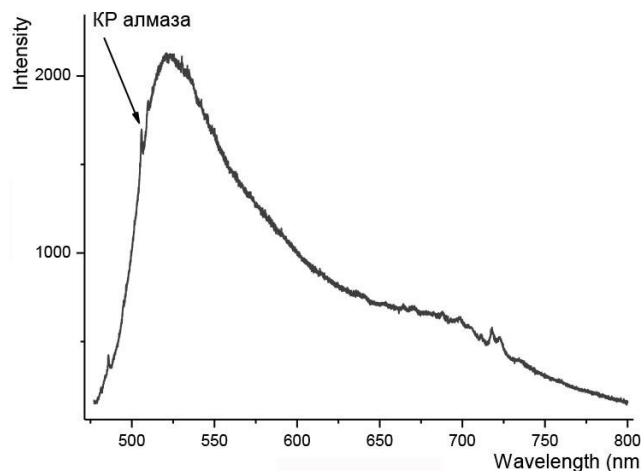


Рис. 5. Спектр люминесценции Попигайских алмазов, образец № 2

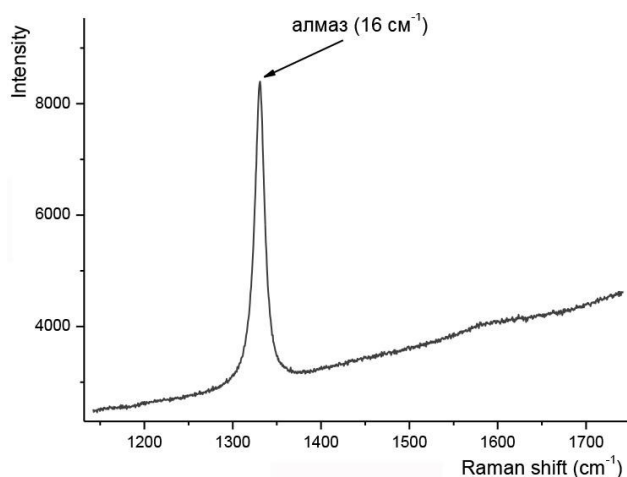


Рис. 6. КР спектр образца Потигайских светлых импактных алмазов

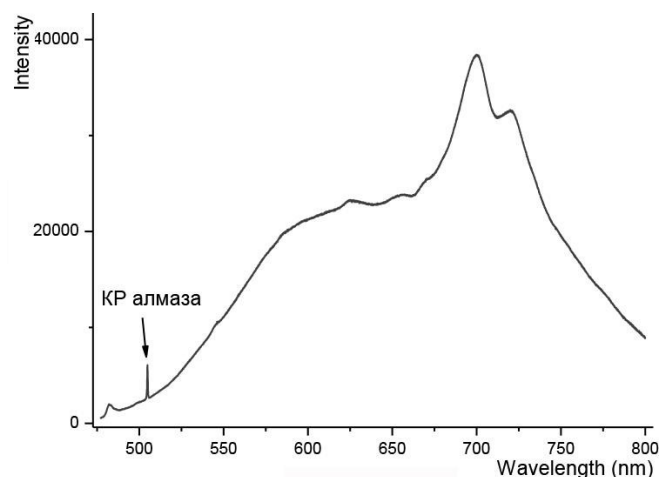


Рис. 7. Спектр люминесценции образца Потигайских светлых импактных алмазов

На КР спектре Кумдыкольских алмазов (рис. 8) присутствует лишь алмазный пик, шириной около 7 см^{-1} , пик смещён влево примерно на 1 см^{-1} . Люминесценция образца (рис. 9) представлена люминесценцией N-V- центров.

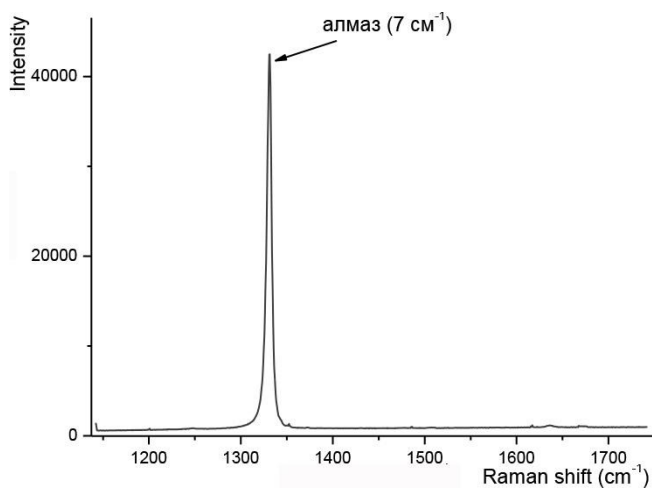


Рис. 8. КР спектр образца Кумдыкольских импактных алмазов

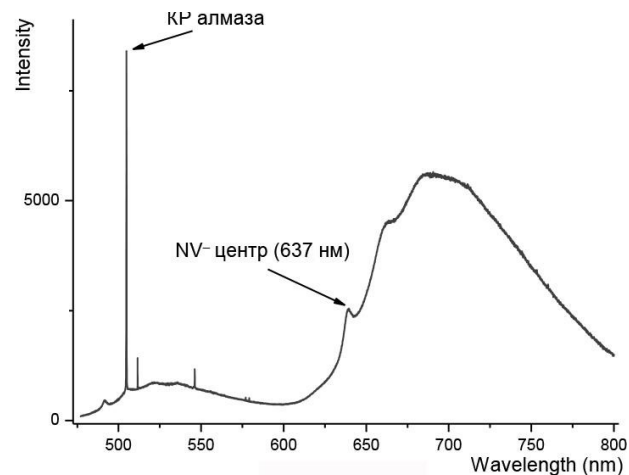


Рис. 9. Спектр люминесценции образца Кумдыкольских природных алмазов

На КР спектре Бразильского импактного алмаза (рис. 10) видна полоса ФЛ центра 3Н, на его фоне алмазный пик не виден. В связи с этим невозможно измерить ширину алмазного пика у Бразильских алмазов по КР спектру. На рис. 11 видна люминесценция N-V центров (637 нм) и 3Н центров (расщепленного двойного междоузлия). Следует отметить, что 3Н дефект обнаружен только у Бразильских импактных алмазов.

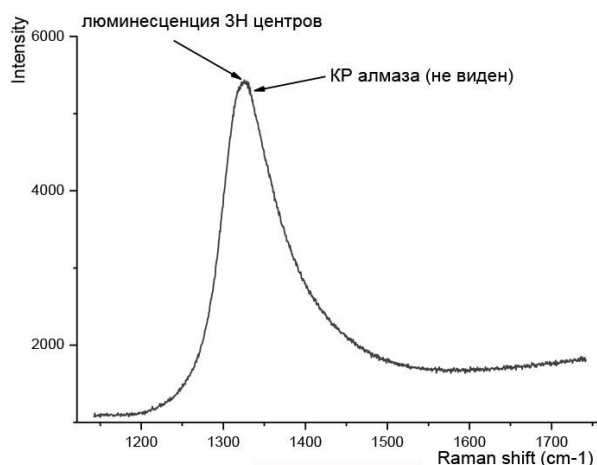


Рис. 10. КР спектр образца Бразильских импактных алмазов

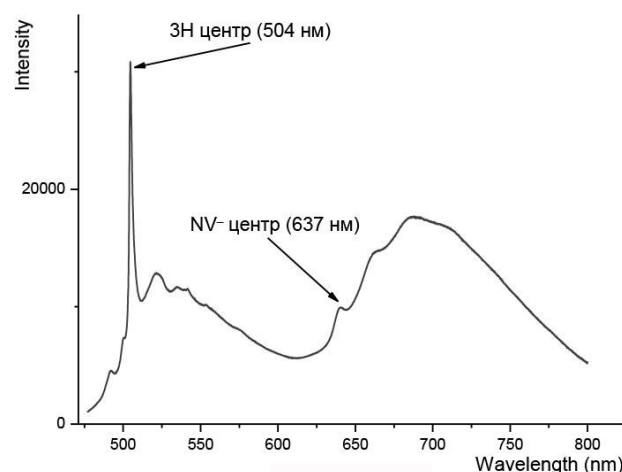


Рис. 11. Спектр люминесценции образца Бразильских импактных алмазов

На КР спектре детонационных наноалмазов (рис. 12) просматривается пик алмаза и уширенная полоса, которая вероятно является суперпозицией G пика графита и неизвестной полосы на 1630 cm^{-1} , все пики «сидят» на спектре люминесценции.

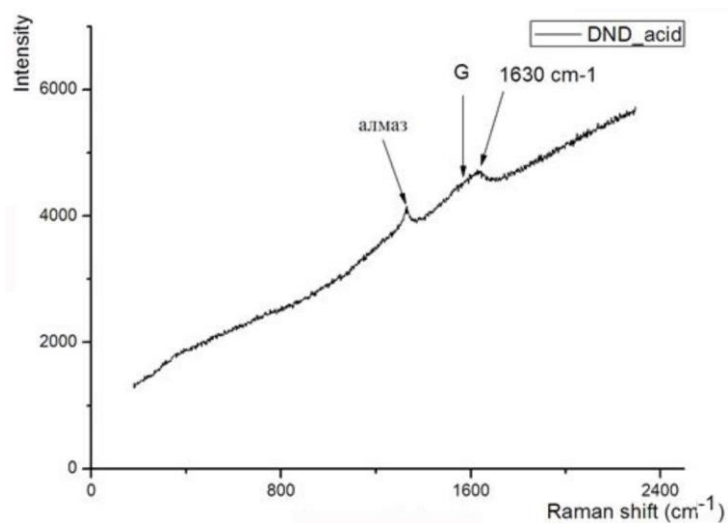


Рис. 12. КР спектр образца детонационных наноалмазов кислотной очистки

В процессе исследований были обработаны при различных давлениях (6–10 ГПа) и температурах (1200–1800 °С) в области термодинамической стабильности алмаза природные и синтетические лонсдейлитсодержащие алмазы (рис. 13–26).

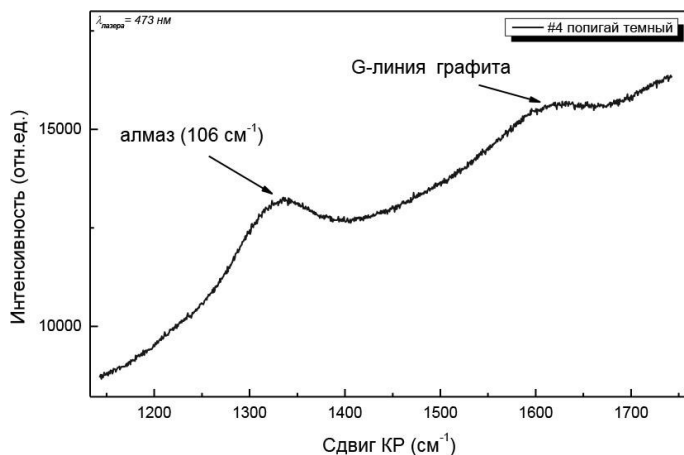


Рис. 13. КР спектр образца темных Попигайских импактных алмазов после НРНТ обработки

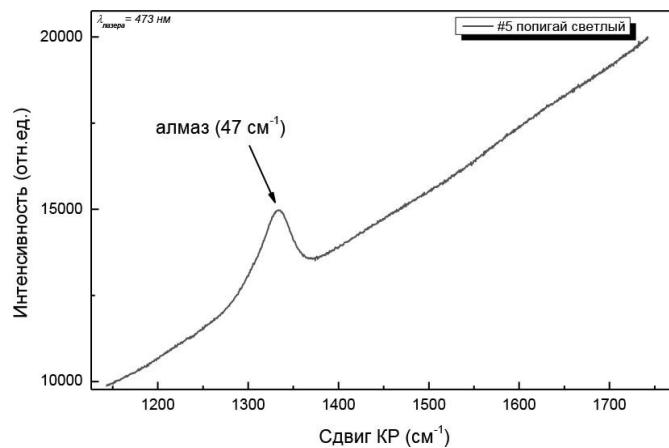


Рис. 14. КР спектр образца светлых Попигайских импактных алмазов после НРНТ обработки

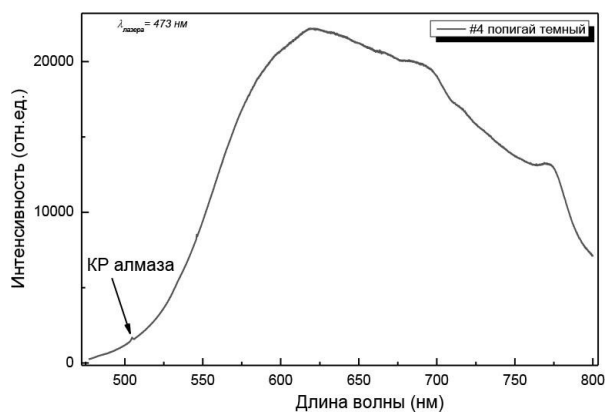


Рис. 15. Спектр люминесценции образца темных Попигайских импактных алмазов после НРНТ обработки

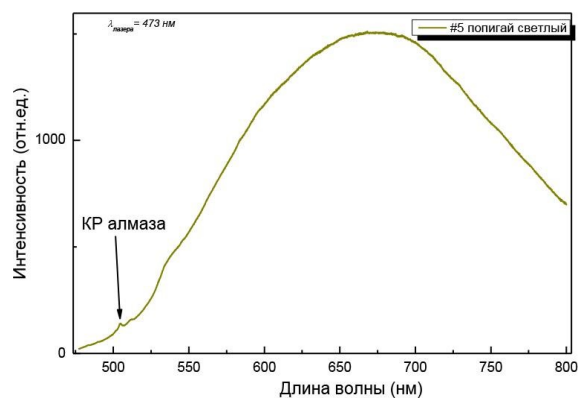


Рис. 16. Спектр люминесценции образца светлых Попигайских импактных алмазов после НРНТ обработки

Спектры люминесценции обоих образцов Попигайских импактных алмазов (рис. 15, 16) характеризуются уширением спектра и появлением широкой бесструктурной полосы, нет характерных узких полос, возможно это уширение линий NV центров различной структуры (NV^+ , NV^0 , NVN)

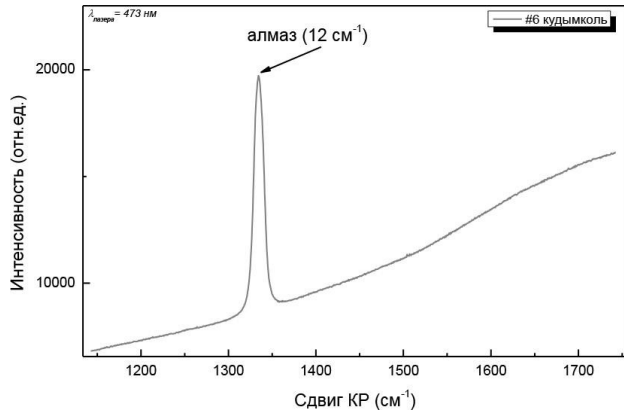


Рис. 17. КР спектр образца Кудымкольских алмазов после НРНТ обработки

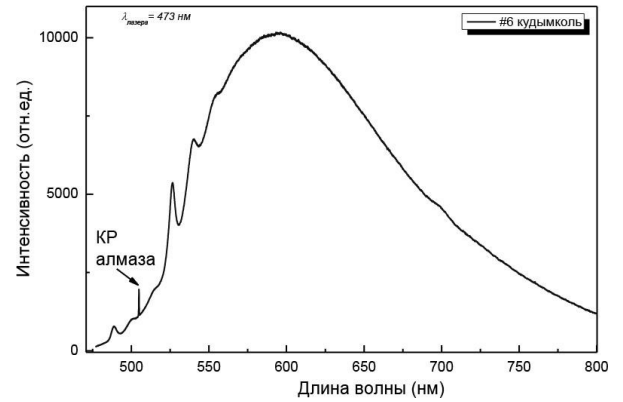


Рис. 18. Спектр люминесценции образца Кудымкольских алмазов после НРНТ обработки

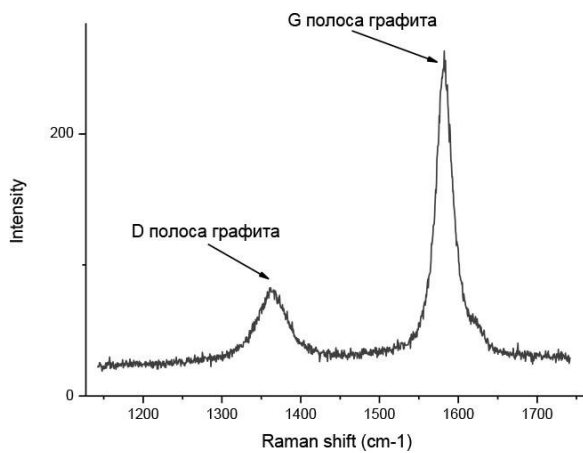


Рис. 19. КР спектр образца Бразильских импактных алмазов после НРНТ обработки

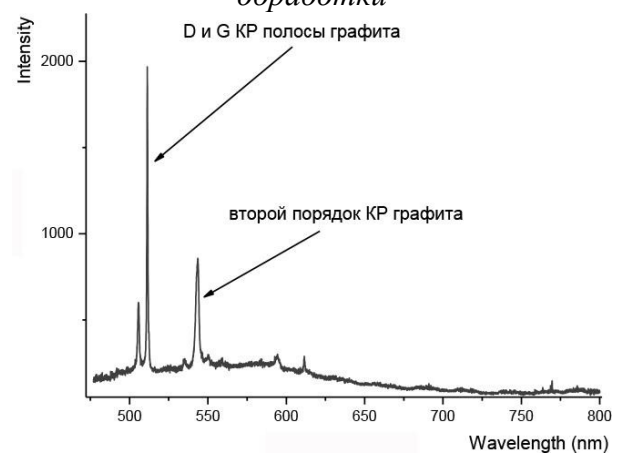


Рис. 20. Спектр ФЛ образца Бразильских импактных алмазов после НРНТ обработки

На спектрах КР и люминесценции Бразильских алмазов, прошедших НРНТ обработку, присутствуют только D и G пики графита. (рис 19, 20).

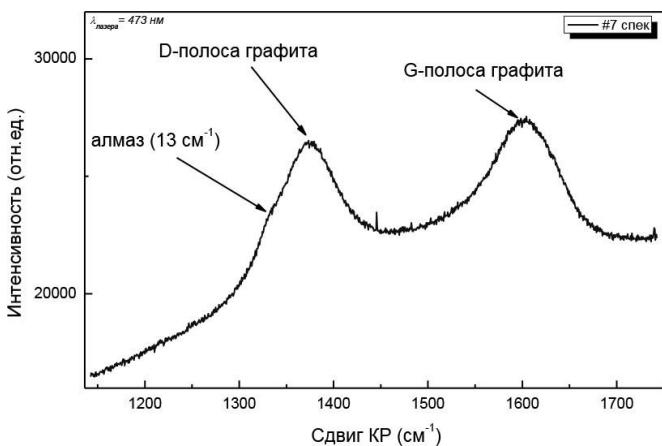


Рис. 21. КР спектр образца наноалмазов кислотной чистки после НРНТ обработки

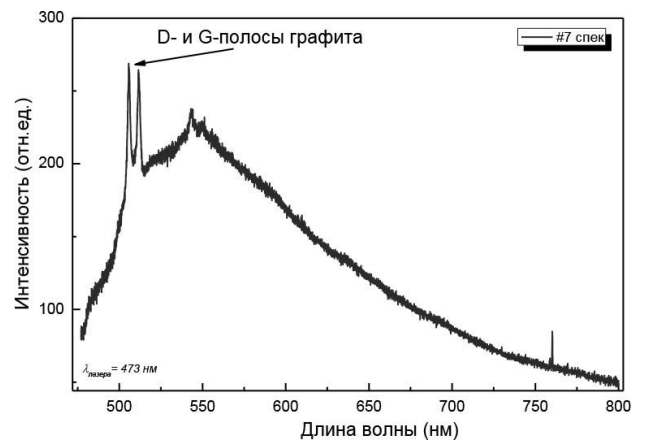


Рис. 22. Спектр ФЛ образца наноалмазов кислотной чистки после НРНТ обработки

На спектре КР наноалмазов присутствуют *D* и *G* линии графита 1350 и 1580 и алмаза. Интересно отметить, что подвергнутые НРНТ обработке наноалмазы имеют широкий спектр люминесценции 500–800 нм, характерный для импактных алмазов, с максимумом 550 нм, характерным для необработанных наноалмазов. У импактных алмазов подобный спектр имеет диапазон 500–800 нм с максимумом 700 нм (рис. 5, 7, 9, 11).

Для сравнения исследовали спектры у микропорошков природных алмазов до (рис. 23, 24) и после НРНТ обработки (рис. 25–26).

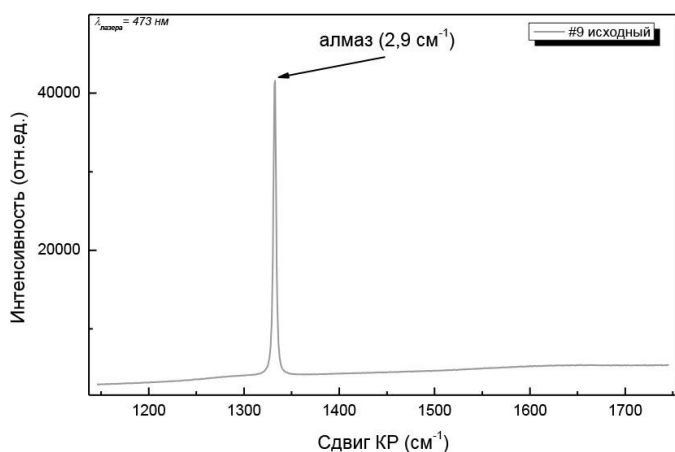


Рис. 23. КР спектр микропорошков природных алмазов

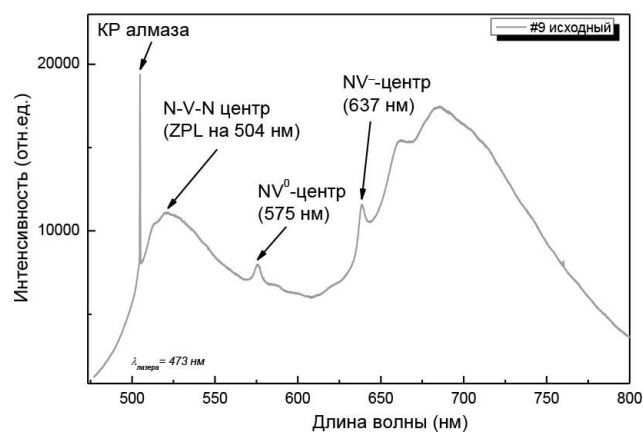


Рис. 24. Спектр люминесценции микропорошков природных алмазов

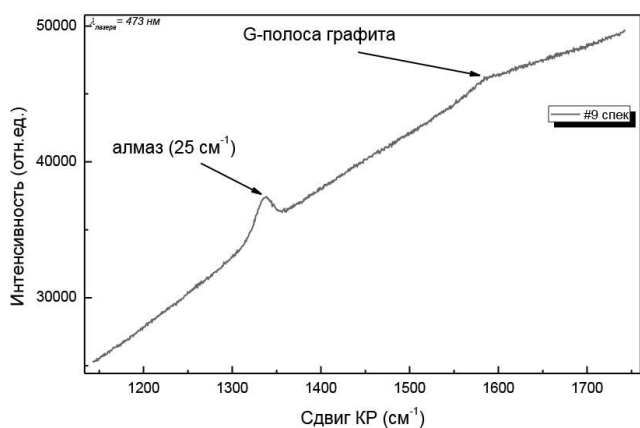


Рис. 25. КР спектр микропорошков природного алмаза после НРНТ обработки

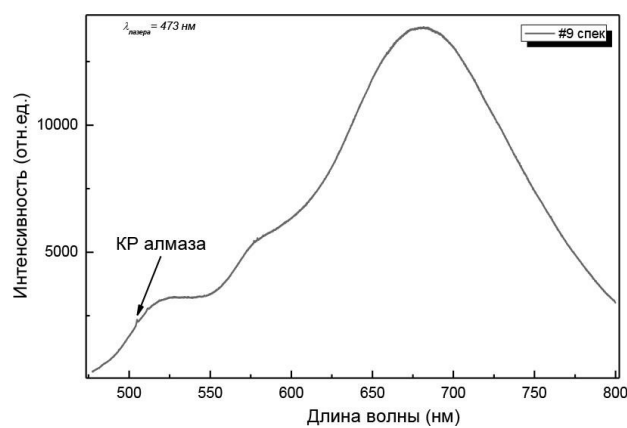


Рис. 26. Спектр люминесценции микропорошков природного алмаза после НРНТ обработки

На КР спектре обработанных методом НРНТ микропорошков природных алмазов (рис. 25) хорошо виден алмазный пик, «сидящий» на люминесценции, а также *G* полоса графита. Ширина алмазного пика на его полувысоте составляет примерно 25 см^{-1} , по сравнению с $2,9 \text{ см}^{-1}$ для необработанных природных алмазов (рис. 23). Подвергнутые НРНТ обработке алмазы имеют широкий спектр люминесценции 500–800 нм с максимумом 700 нм, характерный для импактных алмазов (рис. 7).

Таблица 2. Результаты измерений положения и ширины пика КР в исследуемых образцах после НРНТ обработки

Образец	Положение пика КР, см ⁻¹	Ширина пика КР, см ⁻¹
1. Попигайский импактный алмаз темный	1333,6	12
2. Попигайский импактный алмаз темный	1323,8	87
3. Попигайский импактный алмаз светлый	1333,7	14
4. Попигайский импактный алмаз темный	1325,8	106
5. Попигайский импактный алмаз светлый	1330,3	47
6. Кумдыкольский импактный алмаз светлый	1334,6	12
7. Спек наноалмазов кислотной очистки	1330,9	13
9. Спек микропорошков природных алмазов	1335,1	25

Также исследованы процессы спекания методом НРНТ наноалмазов с различным содержанием лонсдейлита и графита.

Установлено экспериментально, что в НРНТ обработанных наноалмазах содержание лонсдейлита уменьшается, графита – не изменяется, а содержание кубического алмаза возрастает (табл. 3).

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа наноалмазов до и после НРНТ обработки

№ образца	Фаза	концентрация	
		% до спекания	% после спекания
1	кубический алмаз	39,5	69,5
	лонсдейлит	60	30
	графит	0,5	0,5
2	кубический алмаз	23,5	63,5
	лонсдейлит	75	35
	графит	1,5	1,5

Вывод

В настоящей работе показано, что термобарическая обработка лонсдейлитсодержащих природных и синтетических алмазов приводит к образованию новых азотно-примесных центров в их структуре и превращению лонсдейлита в кубический алмаз.

У роботі представлені результати досліджень структурних і фазових перетворень лонсдейлітвміщуючих природних і синтетичних алмазів методами КР спектроскопії, люмінесценції, рентгенофазового аналізу. Об'єктами дослідження були імпактні алмази Попигайського і Кумдикольського родовищ, Бразильські імпактний алмази, наноалмази динамічного синтезу і природні алмазні порошки. Вивчено фазовий і дефектно-домішковий склад алмазів до і після НРНТ обробки. Показано, що при НРНТ обробці в алмазах відбуваються активні структурні перетворення з появою додаткових азотно-домішкових центрів. При цьому, коли процес обробки проходить в області

термодинамічної стабільності алмазу, він викликає перетворення лонсдейліта в кубічний алмаз незалежно від наявності каталізатора.

Ключові слова: Спектроскопія комбінаційного розсіювання, алмаз, лонсдейліт, графіт, HPHT обробка, азотно-домішкові дефектні центри.

EFFECT OF THERMOBARIC TREATMENT ON THE STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN DIAMONDS WITH LONSDALITE, NATURAL AND SYNTHETIC DIAMONDS

Current paper presents the results of phase and structure transformations research of lonsdaleite containing natural and synthetic diamonds by means of Raman spectroscopy, luminescence spectroscopy and x-ray phase analysis. The objects of research were impact diamonds of Popeegye and Coomdecot' deposits, Brazilian impact diamonds, dynamic synthesis nanodiamonds, and natural diamond powders. Phase, imperfection and impurity compositions were studied before and after HPHT treatment. It is shown that during HPHT treatment active structural transformations occur in diamonds with formation of additional nitrogen-imperfection centers. Upon this, when treatment process goes in the area of thermodynamic stability of diamond, it causes a transformation of lonsdaleite into cubic diamond with no regard to the presence of a catalyst.

Key words: Raman spectroscopy, diamond, lonsdaleite, graphite, HPHT treatment, nitrogen impurities centers.

Литература

1. Курдюмов А.В. и др. Кристаллическая структура лонсдейлита, образующегося при высоких статистических давлениях // Физика и техника высоких давлений. – 1981. – № 4. – С. 46–51.
2. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справочник / А. В. Курдюмов, В. Г. Малооголовец, Н. В. Новиков и др. Под ред. Н.В.Новикова. – М.: Металлургия, 1994. – 318 с.
3. Товстогоан В. М., Созин Ю. И. Фазовый анализ системы алмаз–лонсдейлит–графит // Сверхтвердые материалы. –1979. – № 1. – С. 16–18.
4. Налетов А. М., Харлашина Н. Н. Особенности текстуры природных лонсдейлитосодержащих алмазов // Геохимия. – 1990. – № 8. – С. 1179–1184.
5. Структура и свойства лонсдейлитосодержащих алмазов / А. М. Налетов, В. И. Непша, Ю. А. Клюев и др. // Тр. ВНИИалмаза. – 1985. – С. 75–83.
6. Налетов А. М., Ножкина А. В. Лонсдейлит в наноалмазах // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 195–201.
7. Ракин В. И. Лонсдейлит в двойниковых сростках алмазов уральско-бразильского типа // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – 4. – С. 18–24.
8. Шумилова Т. Г., Майер Е., Исаенко С. И. Природный монокристаллический лонсдейлит // ДАН. – 2011. – 441. – № 2. – С. 236–239.
9. Полигенез и типоморфизм лонсдейлита / Т. Г. Шумилова, В. Д. Масайтис, С. И. Исаенко и др. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – 2012. – № 2. – С. 11–13.
10. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material / P. Németh, L. A. J. Garvie, T. Aoki et al. // Nature Communications. 2014. – 5. – N 5147 – P. 1–5; doi: 10.1038/ncomms6447.

Поступила 19.07.16