

частиц и когерентного тормозного излучения (КТИ) интенсивность излучения хотя и превышает интенсивность излучения в аморфной мишени, но отношение этих интенсивностей в пределах экспериментальных ошибок не зависит от числа прошедших электронов через кристалл.

Таким образом показано, что интенсивность излучения, обусловленная каналирующими частицами, уменьшается с ростом числа прошедших через кристалл электронов вследствие накопления радиационных дефектов, приводящих к нарушению упорядоченной структуры монокристаллов Si и более быстрому деканалированию электронов.

Литература

- [1] Базылев В. А., Жеваго Н. К. // УФН. 1982. Т. 137. Вып. 4. С. 605—662.
- [2] Азиезер А. И., Шульга Н. Ф. // УФН. 1982. Т. 137. Вып. 3. С. 561—604.
- [3] Антипенко А. П., Болдышев В. Ф., Касилов В. И. и др. // ДАН СССР. 1986. Т. 291. № 3. С. 589—591.
- [4] Антипенко А. П., Афанасьев Н. Г., Ганн А. В. и др. // Ядерная физика. 1986. Т. 44. Вып. 6 (12). С. 1585—1587.
- [5] Антипенко А. П., Ганн А. В. и др. // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1984. Вып. 4 (32). С. 36—39.
- [6] Беспяневская С. В., Телегин В. И. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. Вып. 4. С. 1201—1214.

Харьковский
физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
8 декабря 1987 г.

05; 11; 12

Журнал технической физики, т. 59, в. 1, 1989

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АГРЕГАТОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

*Б. И. Резник, А. В. Суранов, В. С. Кардашевич, Ю. М. Ротнер,
С. М. Ротнер, В. Ш. Иванов*

Спекание представляет собой сложный физико-химический процесс приближения дисперсной порошковой системы к состоянию термодинамического равновесия. Главная движущая сила спекания — избыточная свободная энергия, определяемая состоянием поверхностных атомов.

В работе [1] отмечается, что подвижность поверхностных атомов углерода настолько велика, что в вакууме или при давлении в несколько миллиметров ртутного столба из высокодисперсных алмазных порошков образуются достаточно твердые агрегаты.

Таким образом, процесс агрегирования можно рассматривать как начальную стадию спекания, обеспечивающую сокращение свободной поверхности и увеличение контактов между частицами.

Изучение природы агрегирования является актуальной задачей, решение которой важно для более глубокого понимания процесса спекания.

Нами изучены агрегаты, образующиеся спонтанно в синтетическом алмазном порошке. При этом основное внимание уделялось размерному эффекту, обуславливающему формирование макро- и микроструктуры агрегатов. Для исследования были выбраны алмазные микропорошки АСМ 7/5 (размер зерен от 5 до 7 мкм) и АСМ 1/0.

Изучение порошка АСМ 7/5 в оптическом микроскопе показало, что его гранулометрический состав отвечает индексации порошков, т. е. наиболее вероятные размеры частиц изменяются в пределах 5—7 мкм. Лишь незначительную часть от общей массы частиц составляет фракция из частиц меньших размеров. Анализ гранулометрии АСМ 1/0 позволил выделить следующие отличительные признаки порошка: россыпь, образованную индивидуальными частицами, и агрегаты. Среди агрегатов встречаются образцы шарообразной формы, которые рассыпаются при незначительном механическом воздействии, и угловатой формы, значительно более твердые и плотные (рис. 1, а). Некоторые агрегаты имеют тре-

угольную форму в плоскости изображения (рис. 1, б). Им можно приписать ось симметрии 3-го порядка, и они представляют собой в первом приближении квазитетраэдры с достаточно четкими гранями. Плоскость разлома этих агрегатов гладкая. Центральная часть разлома представляет собой плотное синевато-серое ядро, окруженное светло-серой оболочкой, повторяющей форму ядра.

Снятая в камере РКСО на CuK_α -излучении лауэграмма ядра представляет собой кольцевую картину, соответствующую отражениям от плоскостей алмаза {111}. Кольца практи-

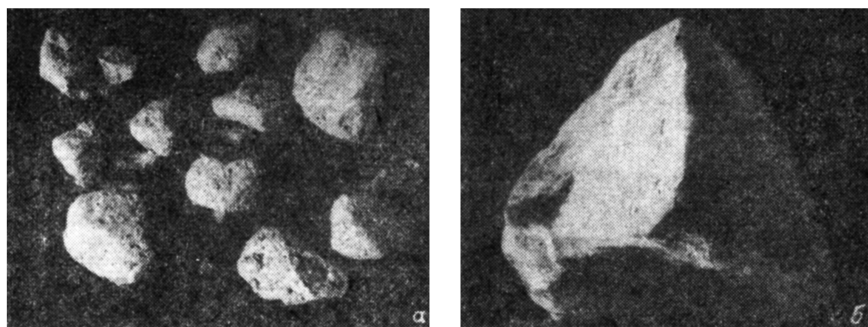


Рис. 1. Твердые агрегаты $3\times$ (а) и агрегат квазитетраэдрического габитуса $12\times$ (б).

чески равномерны по ширине, что свидетельствует о малых размерах микрокристаллов, слагающих ядро, а также о хаотическом их расположении.

На лауэграмме также присутствует слабое гало-кольцо, внутренней границе которого соответствует межплоскостное расстояние 6.68 , а внешней — 3.44 \AA , что может быть связано с наличием в материале ядра разупорядоченного углеродистого вещества. Внешняя граница кольца отождествляется с отражениями от базисных плоскостей графита, тогда как остальная его часть содержит линии, характерные для карбинов [2].

Уточнение размеров микрокристаллов было выполнено с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Оказалось, что ядро состоит из овализованных зерен размером ~ 0.1 мкм, россыпь — из зерен с более выраженной огранкой размером ~ 1 мкм. Частицы оболочки по форме и размеру занимают промежуточное положение между частицами ядра и россыпи.

Дополнением к данным рентгенографии и микроскопии служат особенности термограмм изучаемых образцов (рис. 2).

Общая тенденция в изменении формы термограмм состоит в том, что с уменьшением размеров микрокристаллов происходит смещение начала экзоэффекта и увеличение площади под максимумами соответствующих экзоэффектов. Снижение температуры начала экзоэффекта с уменьшением размеров частиц происходит вследствие увеличения их удельной поверхности. Второй эффект — увеличение площади под максимумами экзоэффектов объясняется шириной гранулометрического состава [3]. Однако, согласно нашим данным, полученным предыдущими методами, ядро агрегата состоит из однородных по размеру частиц. Поэтому данный эффект может быть связан с существованием в структурной решетке различного рода дефектов, вакансий, дислокаций и т. д. [4], которые с увеличением степени измельчения вещества в основном локализуются на его поверхности [5]. В пользу этого предположения свидетельствуют особенности спектров электронного парамагнитного резонанса изучаемых образцов (рис. 3).

Спектры изучались на спектрометре РЭМ-20 ($\lambda=3$ см) при комнатной температуре. Для сравнения был изучен образец алмаза взрывного происхождения, спектр которого обусловлен поглощением разорванных C—C-связей [6].

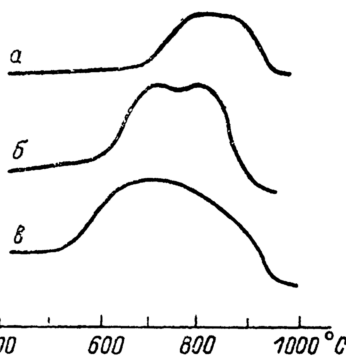


Рис. 2. Фрагмент термограммы порошка АСМ 7/5 (а), россыпи порошка АСМ 1/0 (б), ядра твердого агрегата (в).

Спектры на рис. 3, а, б, в представляют собой характерный азотный триплет с $g \approx 2.002$ с дегаллами тонкой структуры (сателлитами). Примечательно, что при переходе от спектра (а) к спектру (в), т. е. с уменьшением размера частиц, происходит уменьшение интенсивностей сателлитов, уширение центральной линии. По амплитуде боковых компонентов спектра был выделен сигнал от примесного азота и оценен вклад сигнала, вызывающего уширение. Оказалось, что сигнал имеет ширину примерно 5 э и $g \approx 2.003$, т. е. соответствует поглощению разорванных C—C-связей (рис. 3, в). Аналогичный сигнал ЭПР наблюдался авторами [7], который они связывали с образованием аморфизованного приповерхностного слоя. Для проверки этого положения дальнейшее изучение образцов было проведено с помощью метода электронной оже-спектроскопии.

Оже-спектры исследуемых объектов получали на установке ЛАС-2000 фирмы «Рибер» (Франция). В установке для возбуждения эмиссии оже-электронов используется электронная пушка с диаметром пучка электронов около 3 мкм и энергией до 10 кэВ. Отличительная черта метода электронной оже-спектроскопии от представленных выше — получение информации об объекте, характеризующей его область толщиной в несколько единиц нанометров, т. е. информации на атомно-молекулярном уровне. Действительно, вклад в измеряемый сигнал дают только те оже-электроны, которые вышли из твердого тела без потери энергии на неупругие соударения. Длина свободного пробега таких электронов составляет 2—5 нм, и, следовательно, они характеризуют свойства приповерхностных слоев.

Измеряемые параметры в оже-спектрах: энергетическое положение оже-пигов, характеристическое для каждого из элементов периодической таблицы; форма и интенсивность пиков, дающие информацию о химическом состоянии элементов в соединениях [8].

В качестве внутренних эталонов были использованы образцы природного графита и алмаза. В обзорных спектрах, кроме основной линии углерода, была обнаружена линия кислорода. Отношение отрицательных выбросов линий углерода и кислорода было примерно одинаково для всех образцов, что свидетельствует об относительно одинаковой концентрации O_2 на их поверхности. Различие в спектрах было выявлено при записи C (KVV)-спектров высокого разрешения. Оказалось, что тонкая структура C (KVV)-пика порошка АСМ 7/5 и россыпи порошка АСМ 1/0 соответствует природному алмазу, а спектр оболочки близок по своим особенностям к спектру природного алмаза, но отличается от таковой уширением низкоэнергетических пиков, т. е. содержит элементы спектров графита и алмаза (рис. 4). Спектр ядра (рис. 4, в) наиболее совпадает со спектром графита (рис. 4, б), отличаясь от него размытием высокоэнергетического плеча C (KVV)-пика, что, согласно [9], соответствует спектру аморфного углерода. Эти результаты совпадают с результатами, приведенными выше, но вместе с тем такие изменения в спектрах можно интерпретировать на основе следующих модельных представлений.

В аморфном углероде возможна реализация трех типов ковалентной связи: sp , sp^2 , sp^3 . Оже-спектры оказываются «чувствительными» к типу связи, что отражается на форме пиков. В общем случае форму оже-пика можно описать суммой оже-спектров кластеров с определенной гибридизацией орбиталей.

Решают и обратную задачу — разложение спектра на составляющие его компоненты, выявляя таким образом относительный вклад каждой из компонент в суммарный оже-спектр [10].

Применив такой подход к спектрам, мы установили, что высокоэнергетичная часть спектров отвечает алмазной компоненте с гибридными sp^3 -связями с примесью sp^2 -связей; низкоэнергетичная часть — графитной компоненте со смешанными sp -, sp^2 -связями. Такой результат подтверждается данными эксперимента о наличии в веществах со структурой α -C и α -C : H как графитных (тригональных), так и алмазных (тетрагональных) связей [11]. Это означает, что по данным оже-спектроскопии структура поверхности частиц ядра адекватна структуре α -C в смеси с α -C : H. При этом необходимо учесть, что атомарная чистая

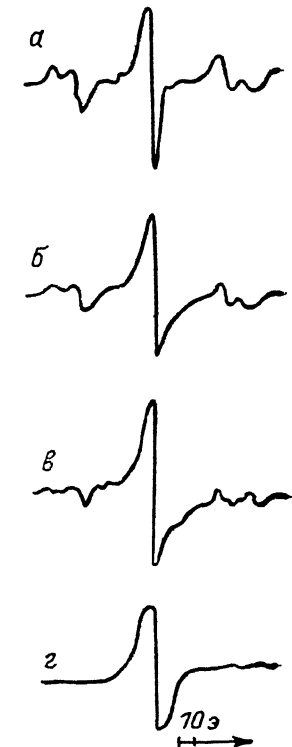


Рис. 3. Спектры ЭПР порошка АСМ 7/5 (а), россыпи порошка АСМ 1/0 (б), ядра твердого агрегата (в), алмаза взрывного происхождения (г).

поверхности микросталлов, как правило, реконструируется с образованием на поверхности углеродных связей различной прочности и дефектности, а хемосорбция Н конкурирует с этим процессом, восстанавливая идеальное расположение поверхностных атомов [12]. Эти процессы обычно затрагивают не более 3—4 приповерхностных слоев, т. е. области, изучаемые методом электронной оже-спектроскопии.

Следовательно, и оже-спектрами и спектрами ЭПР установлено наличие ненасыщенных связей на поверхности микросталлов ядра, а их повышенная зарядка при съемке оже-спектров по сравнению с природным алмазом свидетельствует о высокой плотности электрически активных поверхностных центров. Такие системы частиц являются термодинамически нестабиль-

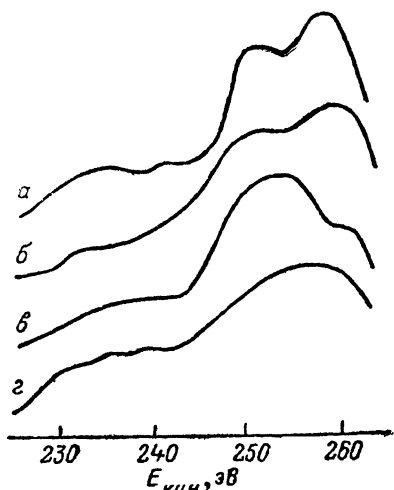


Рис. 4. Фрагмент тонкой структуры С (KVV)-спектра природного алмаза, порошка АСМ 7/5, россыпи АСМ 1/0 (а), оболочки твердого агрегата (б), графита (в), ядра твердого агрегата (г).

ными, их свободная энергия расходуется на развитие релаксационных процессов — образовании агрегатов.

Поскольку агрегация наиболее выражена в полидисперсном порошке АСМ 1/0, то можно ожидать, что конкретное гранулометрическое распределение оказывает влияние на форму, прочность и размеры агрегатов.

Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Литература

- [1] Эджес Дж. С., Гарднер И. К., Лофлер Дж. В кн.: Синтетические алмазы в промышленности. Киев: Наукова думка, 1974, с. 30—31.
- [2] Кравцов А. М., Футергендлер С. И. ЗВМО, 1960, т. 111, № 4, с. 464—466.
- [3] Бреусов О. Н., Волков В. М., Дробышев В. Н., Тацый В. Ф. В кн.: Взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. Киев, 1984, с. 19—35.
- [4] Вавилов В. С., Гиппиус А. А., Конорова Е. А. Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука, 1985. 120 с.
- [5] Болдырев В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск, 1983. 52 с.
- [6] Белянкина А. В., Начальная Г. А., Совин Ю. И., Шульман Л. А. Синтетические алмазы. Киев, 1975, т. 5, с. 20—23.
- [7] Власова М. В., Казакей Н. Г., Саввакин Г. И. Алмазы и сверхтвердые материалы. М., 1978, т. 2, с. 1—9.
- [8] Иванов В. Ш., Брытов И. А., Кораблев В. В. и др. Деп. в ВИНТИ, 1986, № 6359-1386. 200 с.
- [9] Lurie P. G., Wilson J. M. Surf. Sci., 1977, v. 65, N 2, p. 476—478.
- [10] Хеостов В. В. Автореф. канд. дис. М., 1985. 145 с.
- [11] Robertson J., O'Reilly. Phys. Rev. B, 1987, v. 35, p. 2946—2957.
- [12] Pate B. B. Surf. Sci., 1986, v. 165, N 1, p. 83—142.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Поступило в Редакцию
23 декабря 1987 г.

САМОПОДОБНАЯ СТРУКТУРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЩНОСТИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

О. Р. Бадрутдинов, Р. Р. Нигматуллин, М. Х. Салахов

В литературе уделяется большое внимание методам описания распределения плотности мощности (РПМ) лазерного излучения [1—4]. Главной особенностью РПМ, отличающей их друг от друга и присущей определенному типу и режиму работы лазера, является число