

Литература

1. Производство сверхтвердых материалов в Украине / Н. В. Новиков, Е. М. Чистяков, Г. Н. Севастьяненко // Инструмент. світ. – 1999. – № 4–5. – С. 36–38.
2. Новиков Н.В. Применение сверхтвердых материалов – важный фактор ускорения научно-технического прогресса // Технология и организация производства. – 1981. – № 4. – С. 5–7.
3. Гатилова Е. Г., Малоголовец В. Г. Окисление высокодисперсных синтетических алмазов кислородом воздуха // Синтет. алмазы. – 1973. – № 4. – С. 11–19.
4. Полянская Н. Д. Взаимодействие алмазов с окисляющими средами // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1982. – № 9. – С. 55–62.
5. Федосеев Д. В., Успенская К. С. Окисление алмазов // Синтет. алмазы. – 1977. – № 4. – С. 18–24.
6. О связи между содержанием включений в синтетических алмазах и их магнитными свойствами / Г. П. Богатырева, В. Б. Крук, Г. Ф. Невструев и др. // Синтет. алмазы. – 1977. – Вып. 6. – С. 14–19.
7. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 9206-80; Введ. 01.01.97. – К.: Госстандарт Украины, 1996. – 69 с.
8. Пат. 65129 А України, МКИ G01N27/12. Спосіб оцінки дефектності зерен порошкового матеріалу / Г. Ф. Невструев, Г. Д. Ильницкая. – № 2003065196; Заявл. 05.06.2003; Опубл. 15.03.2004; Бюл. № 3.
9. Физические свойства алмаза: Справочник. – К.: Наук. думка, 1987. – 190 с.
10. Сверхтвердые материалы в геологоразведочном инструменте / Р. К. Богданов, А. П. Загора, А. М. Исонкин – Екатеринбург: УГГГА, 2003. – 138 с.

Поступила 07.06.12

УДК 678.747: 541.18

О. М. Куцай, канд. техн. наук

Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины, м. Київ

ЛІНІЙНЕ СПЕКТРАЛЬНЕ КАРТОГРАФУВАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ АЛМАЗНИХ ПЛІВОК

Наведено результати топографування просторового розподілу інтенсивності коливальних смуг різнотипових алмазних полікристалічних плівок, отриманих методом хімічного осадження з газової фази. Розглянуто практичні питання використання такої методики для аналізу просторової структурної досконалості та домішкового складу досліджуваних алмазних матеріалів.

***Ключові слова:** алмазні полікристалічні плівки, хімічне осадження з газової фази, інфрачервона спектроскопія.*

Метод топографування просторового розподілу інтенсивності коливальних смуг, або спектральне картографування в інфрачервоній (ІЧ) мікроспектроскопії – це потужна аналітична технологія, що динамічно розвивається, зокрема, останнім часом. За рахунок вимірювання серії спектрів з низки локальних просторових поверхневих областей досліджуваних зразків у результаті її застосування стає можливим прослідкувати просторово

детерміновані зміни в їх структурних характеристиках та хімічному складі. Доволі часто спектральне картографування – єдиний шлях отримання такої детальної інформації.

За технологією спектрального картографування здійснюється значна кількість спектральних вимірювань швидко і в автоматичному режимі. За допомогою функціонального поєднання складових картографічної системи – ІЧ-мікроскопа, моторизованого столика, відеокамери та відповідного програмного забезпечення (наприклад, OMNISC Atlas) можна ефективно аналізувати складні композитні мікророзмірні зразки. Програмне забезпечення OMNISC Atlas використовують для запису трьох типів спектрального картографування: лінійного, просторового та дискретного.

У дослідженнях використовували комплекс ІЧ-Фур'є спектроскопії Nicolet Instrument Corporation – Nexus. До нього входить ІЧ-Фур'є спектрометр Nicolet 6700 та спряжений з ним ІЧ-мікроскоп Nicolet Continuum. До переваг цього сучасного аналітичного приладу належать, зокрема, високе значення відношення сигнал/шум та швидке сканування. Спектрометром Nicolet 6700 можна здійснювати реєстрацію в середній, дальній та ближній ІЧ-областях; повний можливий діапазон сканування перебиває спектральну область 27000–50 cm^{-1} ; максимальна роздільна здатність – 0,125 cm^{-1} , оптимальна за відсутності постійного продування інертним газом – 2 cm^{-1} ; відношення сигнал/шум від піку до піку (сканування протягом 1 хвилини при роздільній здатності 4 cm^{-1}) – 50000/1; точність за хвильовим числом – 0,01 cm^{-1} ; швидкість сканування – 105 сканувань за секунду.

Таким чином, у межах одного комплексу можна вимірювати різні властивості зразків. У базовій камері для макрооб'єктів спектрометра Nicolet 6700 вимірювали спектри поглинання. За допомогою спеціальних приставок можна вимірювати відбивання залежно від кута та порушене повне внутрішнє відбивання (ППВВ). Досліджували мікрооб'єкти за допомогою мікроскопа Nicolet Continuum, яким можна вимірювати спектри поглинання, ППВВ та нормального відбивання. Зчитування інформації відбувається з квадратної області досліджуваного зразка розміром 50–150 мкм, варіювання розмірів області сканування дає змогу розділяти окремі зерна чи вкраплення відповідно в зернистих чи неоднорідних зразках. Також можна досліджувати макрооб'єкт під мікроскопом, картографувати весь зразок, вимірюючи певний спектроскопічний параметр у певній просторовій області зразка від точки до точки, чи побудувати розподіл виміряного параметра за загальною площею зразка.

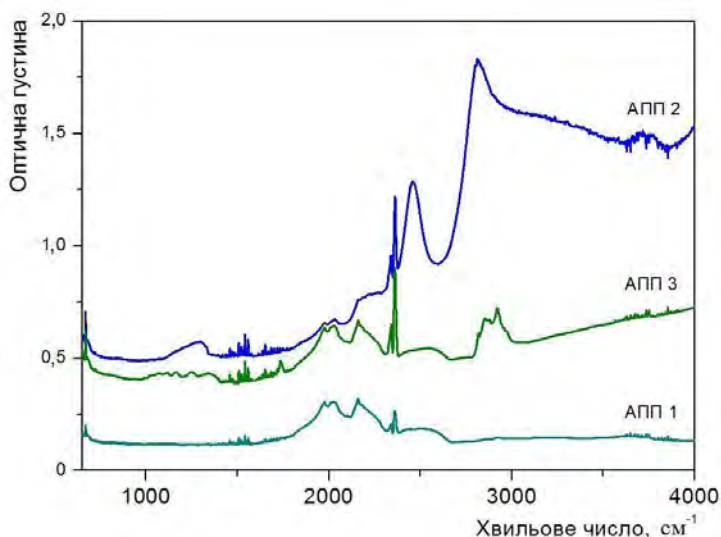


Рис. 1. Інтегральні спектри ІЧ-поглинання в області 650–4000 cm^{-1} для трьох зразків алмазних полікристалічних плівок, отриманих методом ХОГФ

алмазу в спектральній області 1700–2700 cm^{-1} . Це є ідентифікаційним свідченням та підтвердженням алмазної природи обох плівок як алмазного типу Іа. Двофононне

Як приклад високої чутливості та роздільної здатності Фур'є спектрометра Nicolet 6700 у комплексі з ІЧ-мікроскопом Nicolet Continuum на рис. 1 показано ІЧ-спектри досліджених різнотипних зразків алмазних полікристалічних плівок (АПП), отриманих методом хімічного осадження з газової фази (ХОГФ). Досліджувані плівки характеризуються як алмази типу Іа. Вони мають слабе поглинання в однофононному діапазоні ІЧ-спектру, що обумовлено домішками. На відміну від спектру АПП 2, спектри АПП 1 та АПП 3 демонструють двофононне поглинання, характерне для

поглинання, що слабо проявилось у плівці АПП 2, можливо, зумовлено наявністю в ній значної кількості (понад 10^{19} см⁻³) атомів бору в алмазній кристалічній решітці. Добре визначені смуги при 2460 см⁻¹ і 2810 см⁻¹, як і сильне поглинання в багатофоновому спектральному діапазоні, так само пов'язано з легуванням бором, що типово для алмазного типу Ів. Наявність сильних і добре розділених С-Н валентних смуг у діапазоні 2750–3100 см⁻¹, особливо *sp*³-СН₂ симетричних валентних коливань при 2850 см⁻¹ та *sp*³-СН₂ асиметричних валентних коливань при 2925 см⁻¹ та алмазного двофоновому поглинанию одночасно на спектрі АПП 3, є переконливим свідченням вмісту гідрогенізованого алмазоподібного аморфного вуглецю в міжзеренних границях алмазних мікрокристалів чистого типу Іа в цій плівці [1].

Наведені спектральні вимірювання здійснювали в базовій камері для макрооб'єктів спектрометра Nicolet 6700; вони мають інтегральний характер щодо досліджуваного зразка конкретної алмазної полікристалічної плівки. Детальні просторово детерміновані структурні характеристики та певні хімічні складові визначаються для цих плівкових зразків при використанні режиму спектрального картографування.

Результати топографування просторового розподілу інтенсивності коливних смуг полікристалічної алмазної плівки АПП 1 показано на рис. 2.

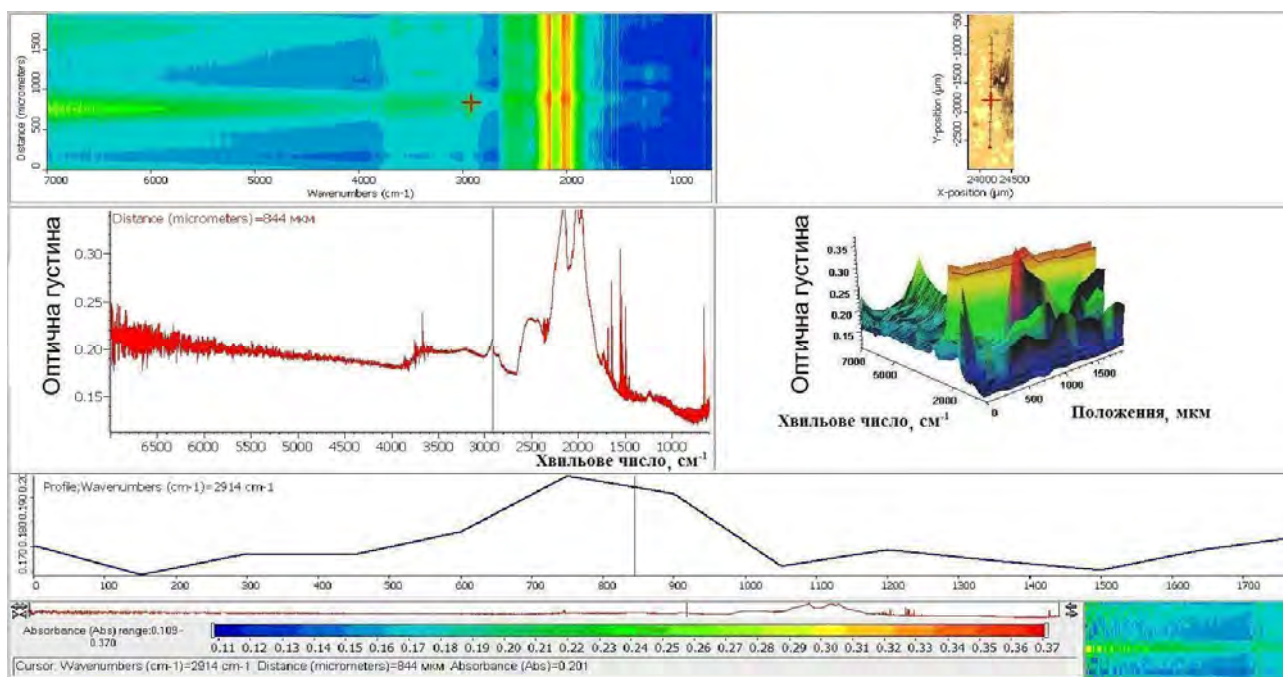


Рис. 2. Загальний лінійний картографований спектр ІЧ-поглинання в області 800–7000 см⁻¹ алмазної полікристалічної плівки АПП 1

У правому верхньому секторі програмного продукту OMNIC Atlas продемонстровано відео зображення поверхні досліджуваної області плівки АПП 1. Морфологічні особливості поверхні та аналітичні області спектральних вимірювань детерміновано просторовими координатами (позиціями) X та Y які отримано завдяки спряженню координатного столика, відеокамери та програмного забезпечення. У наведеному випадку лінійного картографування записано серію спектрів із квадратних областей 100×100 мкм, розташованих вздовж червоної лінії на відеозображенні досліджуваної плівки АПП 1. У лівому верхньому секторі показано двовимірне, так зване 2D, зображення результатів лінійного картографування алмазної полікристалічної плівки АПП 1. У розташованому під ним секторі показано спектр, вимірюваний для аналітичної області, позначеної червоним хрестиком відповідно на відеозображенні та 2D зображенні спектрального картографування. У сусідньому з правого

боку секторі показано тривимірне (3D) зображення лінійного картографування алмазної полікристалічної плівки АПП 1. Нижче цих двох секторів показано профіль інтенсивності на довжині хвилі 2914 см^{-1} . Це область вуглецеводневих валентних коливань. У нижньому лівому секторі зображено кольорову індексацію значень поглинання в одиницях оптичної густини.

Для детального вивчення особливостей просторового розподілу зв'язаного водню у структурі досліджуваної алмазної полікристалічної плівки попередньо розглянуті загальні спектроскопічні картографічні результати показано виключно в області валентних вуглецеводневих коливань в діапазоні $2820\text{--}3030\text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

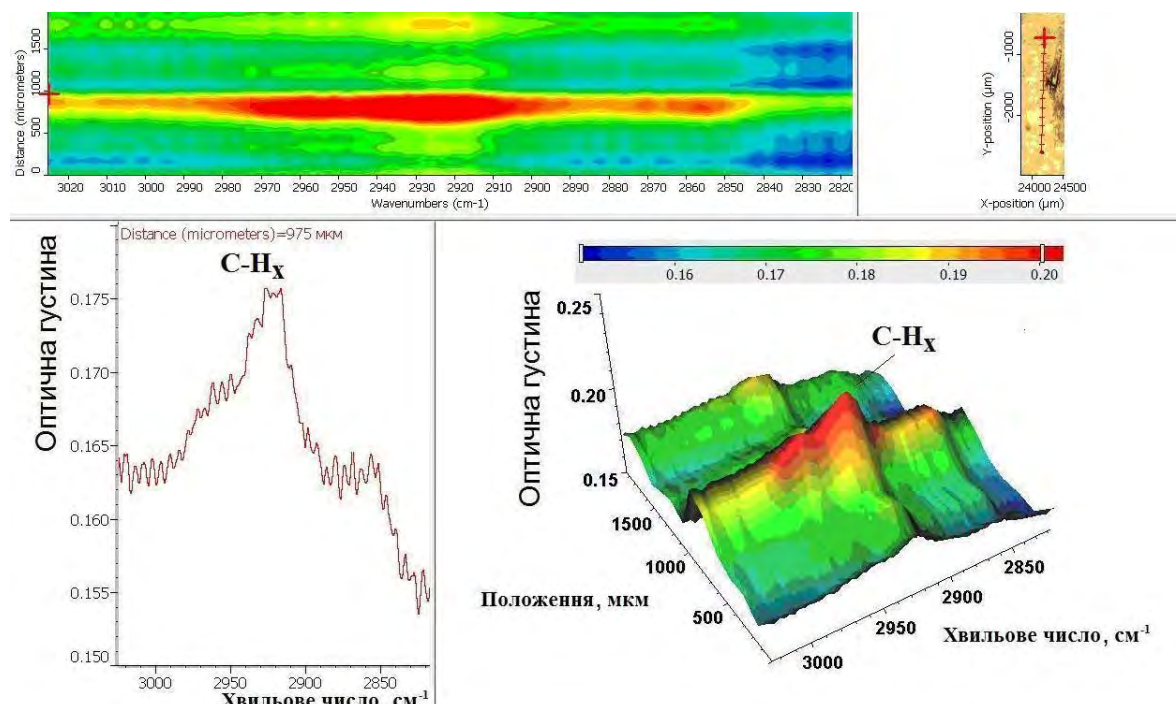


Рис. 3. Лінійний картографований спектр ІЧ-поглинання алмазної полікристалічної плівки АПП 1 в області валентних вуглецеводневих коливань

Як добре видно на 2D і 3D картографованих спектрах, у своїй центральні області досліджувана алмазна плівка має максимум інтенсивності характеристичної смуги вуглецеводневих валентних коливань, що однозначно свідчить про наявність у цій області плівки підвищеного вмісту зв'язаного водню.

Результати топографування просторового розподілу інтенсивності коливних смуг полікристалічної алмазної плівки АПП 2 показано на рис. 4 та 5. Ця плівка, що належить до алмазного типу Ів, характеризується вмістом акцепторних домішок бору у кристалічній ґратці алмазу. Характерні смуги поглинання – в однофононній області при 1290 см^{-1} та в області коливань алмазної кристалічної ґратки при 2460 та 2810 см^{-1} . Інтенсивність смуг при 2810 та 1290 см^{-1} пропорційна концентрації некомпенсованих акцепторів [2; 3]. Просторовий розподіл інтенсивності смуг при 2810 та 2460 см^{-1} показано на рис. 4, при 1290 см^{-1} – на рис. 5. Для унаочнення динаміки зміни інтенсивностей цих характеристичних смуг здійснили відповідну варіацію кольорової індексації значень поглинання в одиницях оптичної густини.

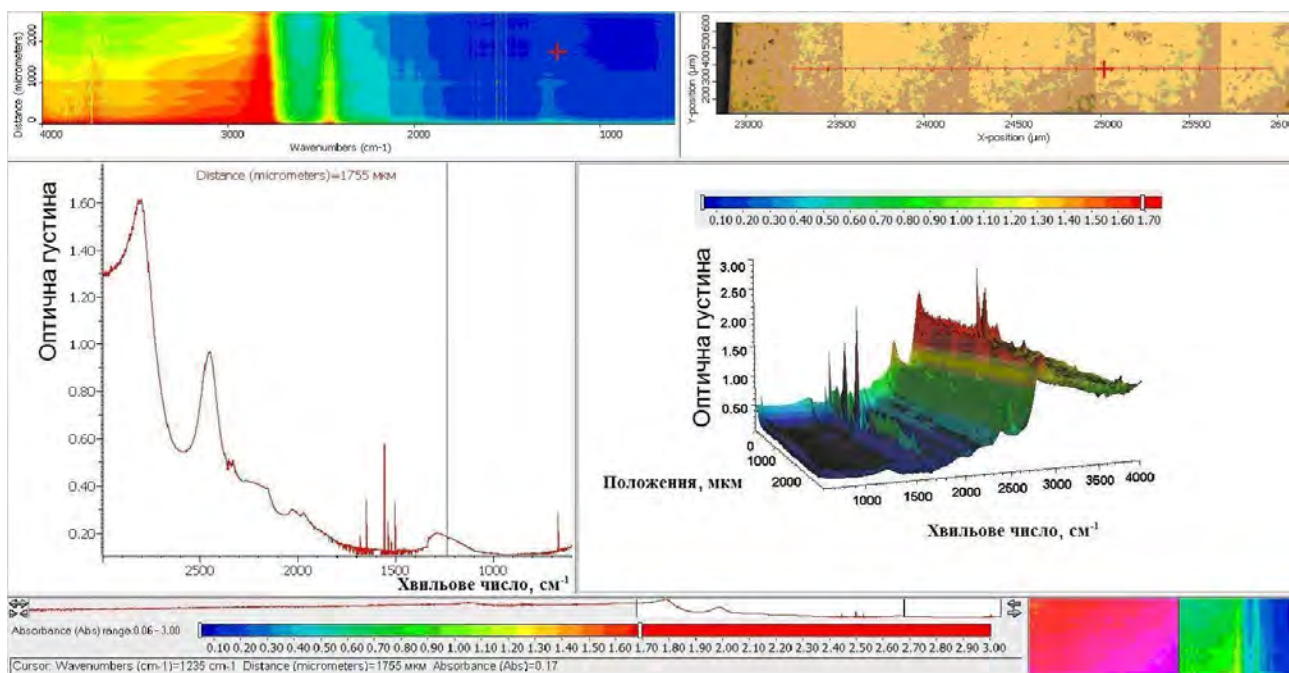


Рис. 4. Загальний лінійний картографований спектр ІЧ-поглинання алмазної полікристалічної плівки АПП 2 в області 600–4000 cm^{-1} для аналізу смуги при 2810 cm^{-1}

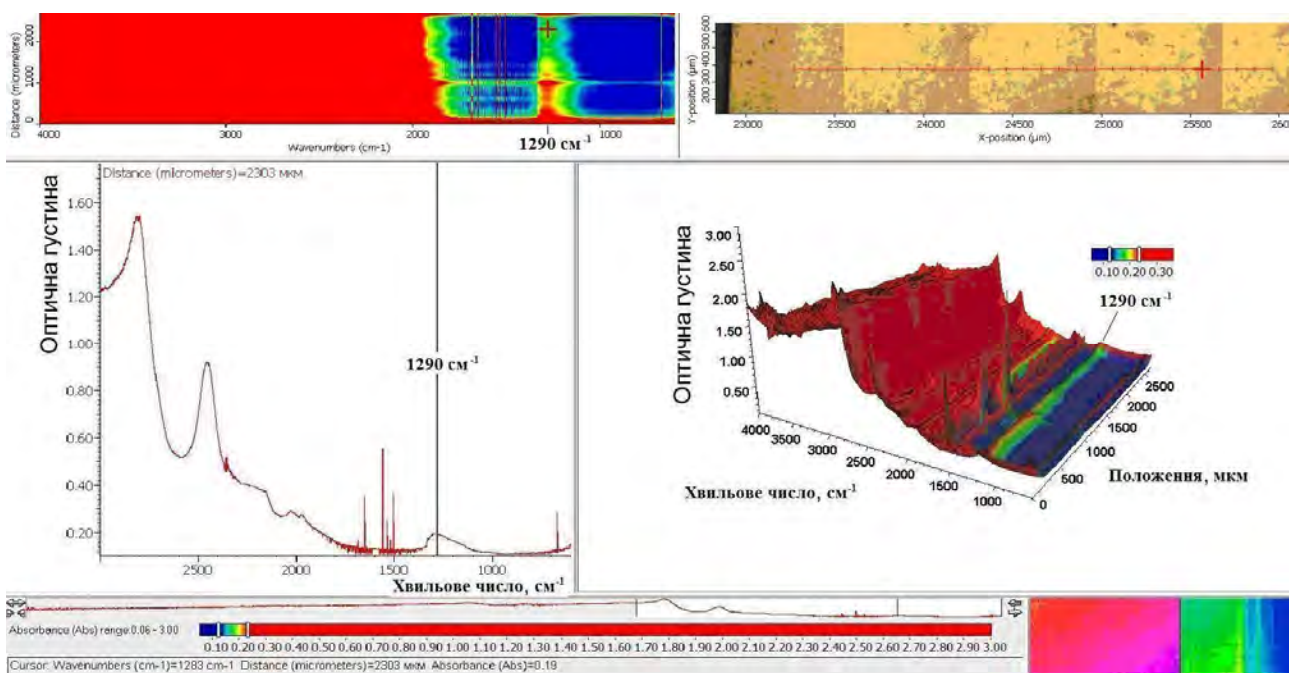


Рис. 5. Лінійний картографований спектр ІЧ-поглинання алмазної полікристалічної плівки АПП 2 в області 600–4000 cm^{-1} для аналізу смуги при 1290 cm^{-1}

Аналіз результатів топографування просторового розподілу інтенсивності коливних смуг полікристалічної алмазної плівки АПП 3, показаної на рис. 6, демонструє її високу структурну однорідність. Досконалість алмазної решітки складових мікрочастин у структурі полікристалічної плівки підтверджує стала просторова однорідність інтенсивності смуг власного ґраткового двофотонного поглинання в області 1700–2700 cm^{-1} . Інтенсивність поглинання в однофоновому діапазоні ІЧ-спектру свідчить про вміст у структурі плівки домішкового азоту понад 10^{17} cm^{-3} . Так само стала інтенсивність смуг в області валентних вуглецеводневих коливань у діапазоні 2820–3030 cm^{-1} пов'язана з вмістом

гідрогенізованого алмазоподібного аморфного вуглецю в міжзеренних границях алмазних мікрокристалів. Наявність загальної постійної спектральної складової, що збільшується при переміщенні у високочастотну ділянку спектру плівки АПП 3, можливо, має дифракційну природу, тобто пов'язана із наявністю у структурі плівки міжзеренних границь із гідрогенізованого аморфного вуглецю або плазмонним резонансом вільних носіїв.

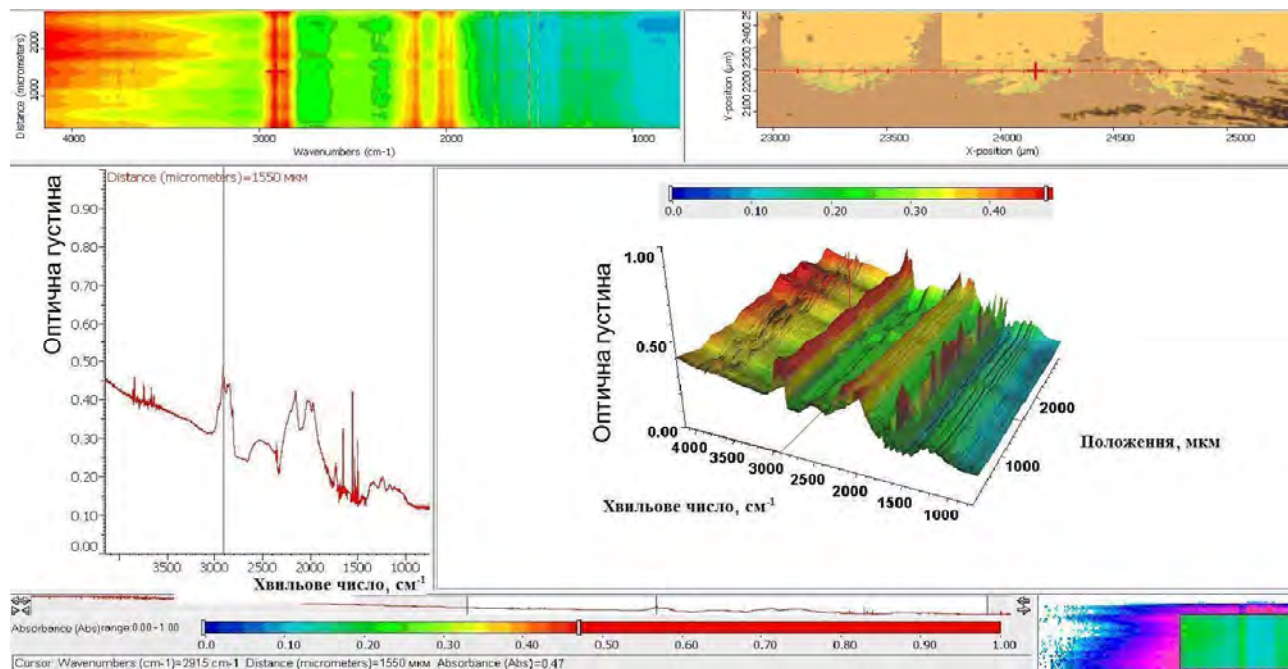


Рис. 6. Загальний лінійний картографований спектр ІЧ-поглинання алмазної полікристалічної плівки АПП 3 в області $800\text{--}4000\text{ см}^{-1}$

Таким чином, метод інфрачервоної спектроскопії є одним з експресних та ефективних сучасних фізичних методів ідентифікації матеріалів різного походження, хімічних сполук, кількісного і якісного аналізу домішок у матеріалах за характерними смугами поглинання. Нові сучасні методики дають змогу якнайгрунтовніше досліджувати коливальні спектри алмазів та алмазних полікристалічних плівок.

Приведены результаты топографирования пространственного распределения интенсивности колебательных полос разнотипных алмазных поликристаллических пленок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы. Рассмотрены практические вопросы использования такой методики для анализа пространственного структурного совершенства и примесного состава исследуемых алмазных материалов.

Ключевые слова: алмазные поликристаллические пленки, химическое осаждение из газовой фазы, инфракрасная спектроскопия.

The topography results of the spatial distribution of the vibration band intensities have been presented for different types of the diamond polycrystalline films grown by chemical vapor deposition. The practical issues of using such techniques for the spatial analysis of the structural perfection and the impurity composition of the investigated diamond materials have been considered.

Key words: diamond polycrystalline films, chemical vapor deposition, infrared spectroscopy.

Література

1. Distribution of Angular Mismatching Between Crystallites in Diamond Films Grown by Microwave Plasma / I. M. Fodchuk, V. M. Tkach, V. G. Ralchenko, et al. // Diamond and Related Mater. – 2010. – 19. – Iss. 5–6. – P. 409–412.
2. Collins A. T., Williams A. W. The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1971. – 4. – N 13. – P. 1789–1799.
3. Некоторые оптические и электрические свойства полупроводниковых алмазов, синтезированных в системе Fe–Mg–Zn–C / В. Н. Бакуль, А. С. Вишнеvский, А. Ф. Гетьман и др. // Синтет. алмазы. – 1975. – Вып. 1. – С. 3–6.

Надійшла 26.06.12

УДК 535.33, 535.361, 530.182

В. В. Гаращенко¹; С. Є. Зеленський², д-р фіз.-мат. наук; **О. Г. Гонтар¹**, канд. фіз.-мат. наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ОПТИЧНЕ ОБМЕЖЕННЯ В ПОЛІМЕРНИХ СУСПЕНЗІЯХ ВУГЛЕЦЕВИХ МІКРОЧАСТИНОК ТА СУМІШЕЙ НА ЇХ ОСНОВІ

Вивчено властивості оптичного обмеження водних та епоксидних суспензій вуглецевих мікрочастинок, тривалість релаксаційних змін після лазерного опромінення вуглецевої суспензії на основі епоксидної смоли. Виявлено, що додавання до епоксидної суспензії розчинника поліпшує її обмежувальні властивості та робить застосовною для побудови оптичних обмежувачів.

Ключові слова: оптичне обмеження, суспензія вуглецевих мікрочастинок, полімерна матриця, нагрівання лазерним випромінюванням.

Серед широкого спектру процесів, що відбуваються при взаємодії лазерного випромінювання з мікрооб'єктами, важливе місце посідають зумовлені або ініційовані лазерним розігріванням об'єкта або його частини.

Нині активно досліджують взаємодію лазерного випромінювання з розміщеними в рідкому середовищі світлопоглинальними частинками. Це зумовлено можливістю використання прояву згаданої взаємодії (теплове свічення) для визначення розміру частинок у суспензії. При взаємодії лазерного випромінювання з мікрочастинками останні в результаті поглинання електромагнітної хвилі розігріваються до високої температури (аж до температури випаровування вуглецю – ~4000 К). Розігріті в такий спосіб частинки починають світитися – індуковане лазером теплове свічення. Таке свічення частинок виявляється у присутності конденсованих середовищ різної природи (рідин, прозорих полімерів, скла).

Інші ефекти супроводжують взаємодію лазерного випромінювання із суспензією: зміна в результаті теплопровідності навколо частинок шарів матриці; сублімація частинок та зміна навколишнього середовища такого центру зумовлюють зміну екстинкції, що й спричиняє явище оптичного обмеження в таких середовищах.

Оптичне обмеження полягає в тому, що залежність інтенсивності лазерного випромінювання на виході із середовища від інтенсивності на вході є нелінійною функцією характерного виду. Іншими словами, оптичне обмеження можна назвати ефектом самонаведеного ослаблення лазерного випромінювання. Ефект оптичного обмеження можна використовувати у пристроях для захисту очей, фотоприймачах та інших приладах для захисту