

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия как эффективный метод идентификации алмазов****В.Ф.Лебедев, К.В.Павлов, А.В.Колядин**

Исследована возможность применения метода лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для идентификации алмазов и выявления изменений связей атомов в кристаллах из-за наличия примесей или вследствие изменения состояния гибридизации атомов углерода. Обнаружено, что лазерно-индуцированная графитизация поверхности алмаза приводит к существенному увеличению чувствительности метода.

Ключевые слова: лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия, лазерная абляция, алмазы, графитизация.

Известно, что в абсолютном большинстве (до 98%) природных алмазов присутствует примесь азота с концентрацией от десятков до сотен ppm, и такие алмазы имеют желтую или желто-зеленую окраску. С другой стороны, современные технологии, в частности использующие метод НРНТ (High Pressure High Temperature), позволяют выращивать крупные монокристаллические алмазы, в том числе легированные различными примесями, как для ювелирной промышленности, так и для научных и технологических применений [1]. В структуре синтетических алмазов также содержится примесь азота, но в существенно меньших (до единиц ppm и менее) концентрациях. Структурные и, как следствие, спектральные свойства природных и синтетических алмазов могут быть в свою очередь изменены в результате дополнительных тепловых или радиационных воздействий, поэтому обнаружение подобных изменений различными спектральными методами является актуальной задачей [2].

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) – разновидность атомно-эмиссионной спектроскопии, которая постоянно находит новые области применения и является крайне востребованной. Преимущества ЛИЭС определяются возможностью одновременного многоэлементного качественного или количественного анализа, в том числе экспресс-анализа химического состава вещества в любом агрегатном состоянии, и дополняются возможностями дистанционного анализа. Современные технологии позволяют разрабатывать компактные лазерные системы как в переносном, так и в мобильном исполнении, и реализовывать измерения методом ЛИЭС на расстояниях от единиц до нескольких десятков метров [3].

Ранее было показано, что метод ЛИЭС с высокой вероятностью позволяет идентифицировать и географическое происхождение природных алмазов, и лабораторию,

в которой выращивались синтетические алмазы [4]. Анализ спектров лазерно-индуцированной плазмы образцов проводился не по атомарным линиям излучения элементов, а по молекулярным полосам излучения C_2 и CN. Основанием для подобного подхода стали результаты исследований идентификации органических соединений методом ЛИЭС, когда было обнаружено, что малые изменения интенсивностей молекулярных полос C_2 и CN определяются в том числе и различием в структурах связей атомов в веществе [5].

Лазерно-индуцированная графитизация поликристаллических алмазных пластин, выращенных CVD-методом, и режимы их абляции в зависимости от параметров импульсного лазерного излучения исследовались авторами работы [6]. Был обнаружен скачкообразный во времени характер графитизации и показано, что в проводившихся экспериментах слой нанокристаллического графита формировался в течение одного лазерного импульса.

В настоящей работе приведены результаты исследований методом ЛИЭС лазерной абляции и идентификации синтетических алмазов по молекулярным полосам излучения C_2 и CN при наличии лазерно-индуцированной графитизации поверхности образцов.

Исследовались многосекторальные пластины желтых синтетических монокристаллических алмазов с поперечными размерами 5×5 мм и толщиной 1 мм, выращенные в «Нью Даймонд Технолоджи» (Россия) методом НРНТ. Концентрация азота в образцах варьировалась от единиц до нескольких десятков ppm. В качестве источника излучения при ЛИЭС использовался импульсный $Nd^{3+} : YAG$ -лазер модели LQ-129 (Солар ЛС, Беларусь), работающий на длине волны 1064 нм с частотой следования импульсов 2 Гц, длительностью и энергией импульса 17 нс и 230 мДж. Плотность энергии лазерного пучка на поверхности мишени составляла около 1 кДж/см². Спектры плазмы алмазов регистрировались в атмосфере аргона (химическое взаимодействие плазмы с воздухом исключалось) спектрометром AvaSpec-ULS2048L-USB2 (Avantes, Нидерланды). Схема экспериментальной установки для проведения измерений методом ЛИЭС идентична использовавшейся ранее при анализе наноуглеродных пленок [7]. Запуск лазера, синхронизация его работы со спектрометром, регистрация и обработка спектров плазмы осуществлялись с

В.Ф.Лебедев, К.В.Павлов. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; e-mail: lebedev@oi.ifmo.ru, kirill.pavlov@icloud.com

А.В.Колядин. ООО «Нью Даймонд Технолоджи», Россия, 197706 С.-Петербург, Сестрорецк, ул. Воскова, 2, лит. Ю

Поступила в редакцию 28 июня 2018 г., после доработки – 5 сентября 2018 г.

помощью собственного программного обеспечения [8]. В математической обработке каждого спектра плазмы присутствовала ключевая процедура – процедура нормализации, являющаяся важной частью современных алгоритмов обработки спектров в методе ЛИЭС и заключающаяся в вычислении относительного вклада анализируемой полосы излучения в полный спектр излучения плазмы [8]. Спектры комбинационного рассеяния исходных и облученных алмазных пластин измерялись с помощью конфокального рамановского микроскопа inVia (Renishaw, Великобритания), оснащенного He–Ne-лазером.

Различные сектора исследуемых образцов подвергались облучению лазерными импульсами (от одного до 30 в одну точку). Очевидно, что воздействие первых импульсов лазерного излучения на поверхность определяется их взаимодействием со структурными дефектами поверхности. Для последующих импульсов взаимодействие с поверхностью образца уже начинает определяться поглощением прочной графитоподобной пленкой, формирующейся на поверхности алмаза (рис.1).

Для секторов необлученной алмазной пластины с кристаллографическими ориентациями (100) и (111) различия в структурах связей атомов отчетливо проявляются в рамановских спектрах. В спектре сектора с ориентацией (111), помимо характерной для объемных кристаллов алмаза D-полосы (1332 см^{-1}), появляются дополнительные полосы, что должно означать наличие более разупорядоченной структуры алмаза вследствие образования существенного большего числа разнообразных связей между атомами углерода. Спектры поверхности, измененной в результате лазерно-индуцированной графитизации, отличаются резким уширением D-полосы и появлением G-полосы (1600 см^{-1}), характерной для sp^2 -гибридизации атомов углерода (C=C-связи) (рис.2).

В проведенных экспериментах наблюдалась быстрая, после воздействия 10–12 лазерных импульсов, графитизация поверхности исследуемой алмазной пластины. Из полного спектра излучения плазмы образцов алмаза (характерный спектр наноалмазной пленки приведен в работе [7]) выбирались самые интенсивные полосы, принадлежащие C_2 и CN, в спектральных диапазонах 495–517 нм и 378–389 нм соответственно. Анализ интенсивностей полос излучения C_2 и CN в ЛИЭС-спектрах показал наличие двух стационарных режимов абляции образца; переходный процесс длился в течение приблизительно пяти

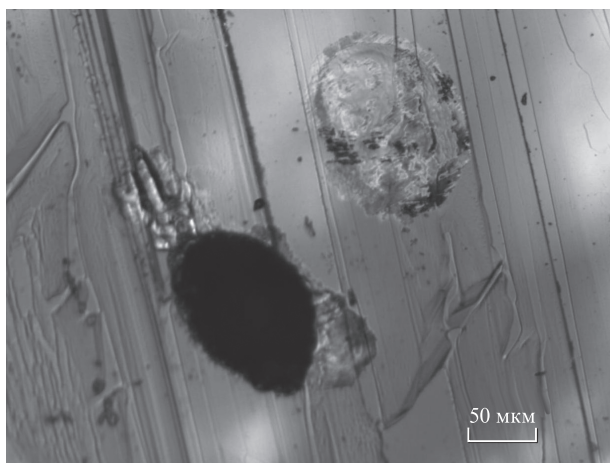


Рис.1. Фотография пятен поверхности алмаза после лазерного воздействия (до и после графитизации).

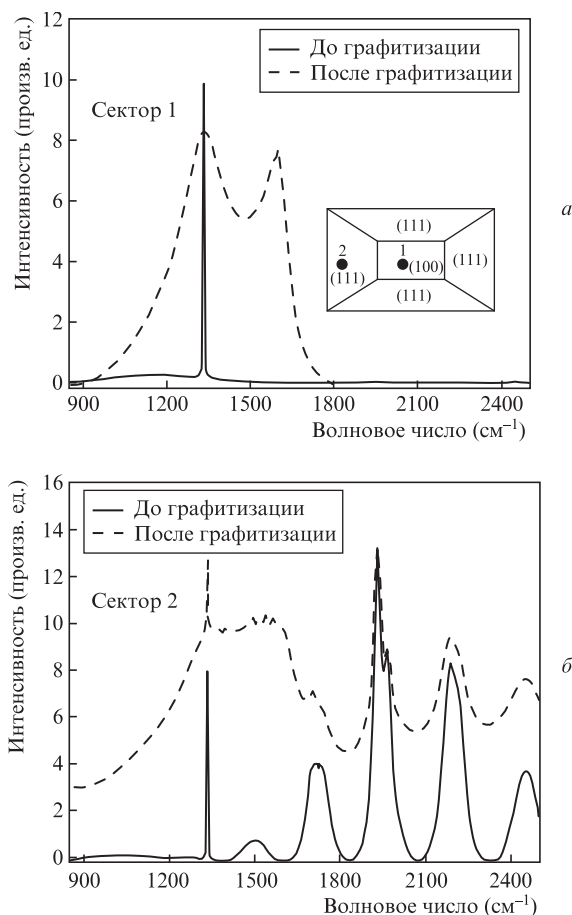


Рис.2. Рамановские спектры для двух секторов пластины: сектор 1 – ориентация (100), 2 – (111); на вставке – схема пластины.

лазерных импульсов (рис.3). Характерное для графитизированной поверхности образца значительное увеличение числа двойных связей C=C привело к резкому, до пяти раз, увеличению интенсивности излучения полосы C_2 , однако рост интенсивности излучения полосы CN оказался менее существенным.

Полученные в каждом лазерном импульсе и нормированные на свое максимальное значение спектры для каждого из стационарных режимов абляции объединялись в серии (рис.3), по которым вычислялись средние спектры в предположении о нормальном распределении интенсивностей [8]. Эти значения для полос излучения CN и C_2 в плазме, полученной в процессе абляции графитизированной поверхности алмаза, для двух секторов пластины (точки 1 и 2, вставка на рис.2,а) представлены на рис.4. Очевидно, что в этом случае изменения интенсивностей полос излучения C_2 и CN определяются различиями в структуре связей атомов углерода и в концентрациях атомов азота, причем подобные изменения наблюдались для всех исследованных образцов. Таким образом, однозначно подтверждается возможность использования метода ЛИЭС для идентификации структурных различий в связях атомов, в частности при изменении гибридизации углерода в различных углеродных материалах, с целью обнаружения других связей (например, CN) в сравнительных экспериментах для серии образцов. Предположение о таких возможностях метода было высказано ранее и являлось следствием анализа изменения интенсивностей полос в ЛИЭС-спектрах наноуглеродных пленок с различной структурой связей атомов углерода [7].

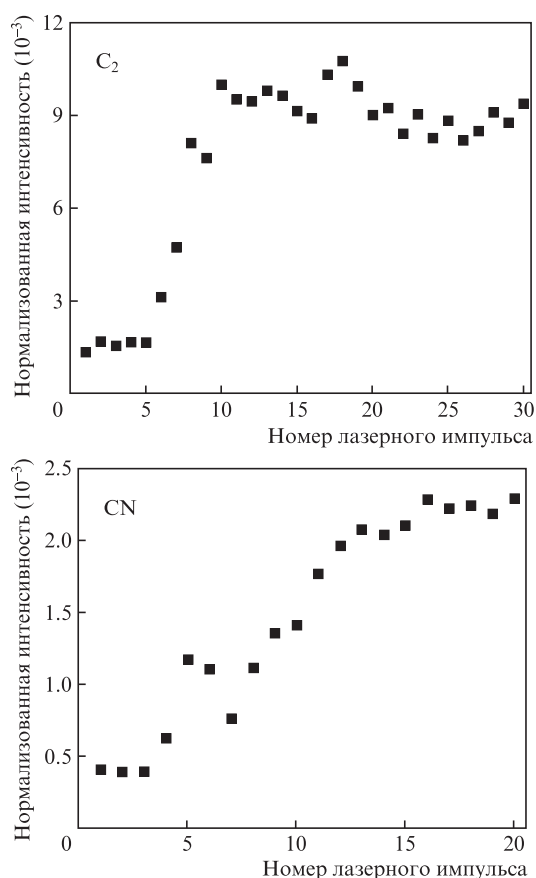


Рис.3. Зависимости нормализованных интенсивностей полос излучения молекул C₂ (а) и CN (б) от номера лазерного импульса.

Следует также отметить, что ранее методами абсорбционной ИК фурье-спектроскопии были проведены исследования многосекторальных пластин алмазов, аналогичных рассмотренным в настоящей работе, но уже легированных бором [9]. Оказалось, что, подобно нашим данным о соотношении уровней концентрации азота в секторах кристалла с ориентациями (111) и (100) (рис.4), концентрация бора в секторе кристалла с ориентацией (111) существенно выше, чем в секторе с ориентацией (100), что подтверждает большую разупорядоченность структуры кристалла в первом случае.

Таким образом, в настоящей работе показано, что лазерно-индуцированная графитизация алмаза, сопровождающаяся установлением стационарного режима абляции, является процессом, способствующим существенно увеличению чувствительности метода ЛИЭС. Наличие стационарного режима абляции должно привести и к более точному количественному анализу образцов алмаза этим методом. Анализ серии пластин азотсодержащих алмазов с концентрацией азота в несколько единиц ppm показал возможность идентификации синтетических алмазов вследствие изменения структурных связей атомов углерода и уровня легирования азотом как в пределах

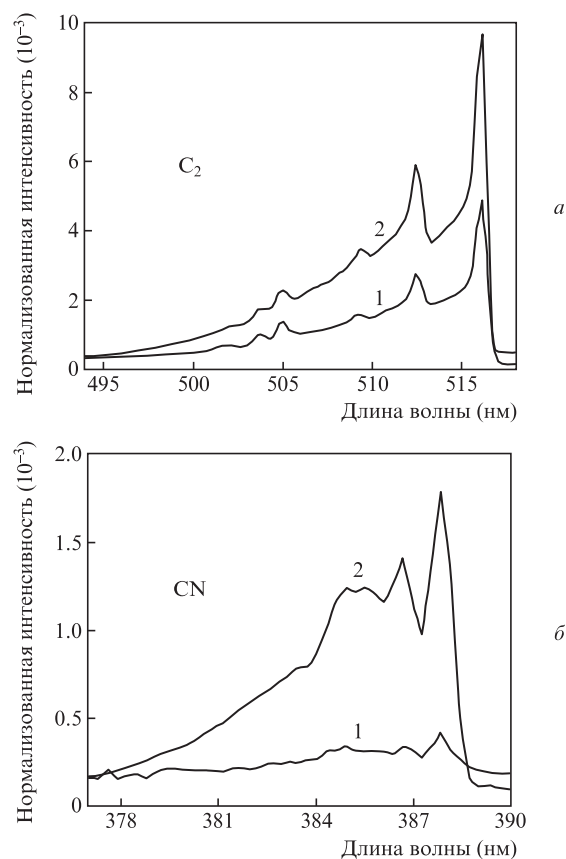


Рис.4. Интенсивности полос излучения C₂ (а) и CN (б) для секторов 1 и 2 с ориентацией (100) и (111) соответственно (точки 1 и 2, см. вставку на рис.2).

одной многосекторальной пластины, так и в случае серии пластин с разной степенью легирования. Из-за возможного влияния селективности испарения элементов необходимы дальнейшие исследования чувствительности метода ЛИЭС для других легирующих примесей в условиях графитизации поверхности алмаза.

1. Urika F.S., Haenens-Johansson D., Katruska A., Soe Moe K., Johnson P., Wang W. *Gems & Gemology*, **3**, 260 (2015).
2. Fridrichova J., Bacik P., Skoda R., Antal P. *Acta Geologica Slovaca*, **7**, 11 (2015).
3. Musazzi S., Perini U. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* (New York: Springer, 2014).
4. McManus C.E., Dowe J., McMillan N.J. *Microsc. Microanal.*, **23**, 2282 (2017).
5. Serrano J., Moros J., Laserna J.J. *Anal. Chem.*, **87**, 2794 (2015).
6. Кононенко В.В., Кононенко Т.В., Пименов С.М., Синявский М.Н., Кононов В.И., Даусингер Ф. *Квантовая электроника*, **35**, 252 (2005) [*Quantum Electron.*, **35**, 252 (2005)].
7. Lebedev V.F., Rabchinskii M.K., Kozlyakov M.S., Stepanov D.N., Shvidchenko A.V., Nikonov N.V., Vul' A.Y. *J. Anal. At. Spectrom.*, **33**, 240 (2018).
8. Lebedev V.F., Kozlyakov M.S., Stepanov D.N. *Spectr. Acta Part B*, **137**, 23 (2017).
9. Klepikov I.V., Koliadin A.V., Vasilev E.A. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **286**, 012035 (2017).