

ФАЗОВОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ШУНГИТА В ГРАФИТ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Уляшев В.В., Исаенко С.И.

(ФГБУН Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,

г. Сыктывкар, Россия)

e-mail: vaskom77@mail.ru

Известно, что стеклоуглерод и его природный структурный аналог шунгит, как правило, считаются неграфитизирующимися веществами. В результате проведенных нами экспериментов установлена графитизация шунгита.

В докладе приводятся результаты изучения структурных преобразований шунгита при миллисекундном лазерном воздействии в инертной среде аргона. В результате анализа микроструктуры и спектров комбинационного рассеяния зафиксировано увеличение размеров областей когерентного рассеяния и упорядочение атомной структуры. Данные структурные преобразования происходят в направлении графитизации, т. е. происходит фазовая трансформация шунгита в графит.

Данные экспериментальные работы проводились с целью выявления возможных механизмов преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества в кристаллическую структуру. В природе подобные преобразования с высоким показателем температур и давлений происходят при импактном процессе. Преобразование углеродного вещества в процессах ударного метаморфизма вызывает особый интерес ввиду известного образования импактных алмазов путем трансформации графита [1, 3]. В то же время интерес могут представлять также и другие новообразованные углеродные фазы [6], а также выявление новых механизмов формирования импактных алмазов, в том числе по слабо упорядоченным углеродным веществам [7].

При воздействии миллисекундного лазерного излучения использованной нами мощности на поверхность слабоупорядоченных углеродных веществ, достигаются сверхвысокие температуры (порядка 4500–5000 К), достижение которых происходит за счет большой плотности мощности излучения ($6 \cdot 10^5$ Вт/см²) и скоротечности времени воздействия импульса (0,5 мс). Возникает чрезвычайно высокая концентрация энергии в микрообъеме поверхностного слоя, что приводит к переходу вещества в плазменное состояние. При расширении плазмы возникают очень большие давления, как при взрыве [2].

Материалом для исследования послужил природный шунгитовый материал месторождения Шуньга. Для исследований изготавливались пластины размерами около $1,5 \times 1,5$ см². Во избежание процессов окисления во время воздействия лазерного излучения на вещество, образцы помещались в специальный сосуд, заполненный инертной средой аргона, который устанавливали на специальный кронштейн на расстоянии 0,5 м от рубинового лазера ГОР-100М и производили облучение образцов однократными импульсами.

Изучение продуктов синтеза проводилось в ЦКП «Геонаука» методами рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии в совокупности с микронзондовым анализом. Наблюдение поверхностной морфологии исходного образца и преобразованного вещества производилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega LMN (Чехия) с энергодисперсионным детектором X-MAX, Oxford Instruments, аналитик С.С. Шевчук. Изучение спектров комбинационного рассеяния света проводилось на рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Условия регистрации спектров: He-Ne лазер ($\lambda = 488$ нм, мощность – 1,2 мВт), решетка спектрографа – 600 ш/мм, конфокальное отверстие – 300 мкм, щель спектрометра

– 100 мкм, время экспозиции спектра комбинационного рассеяния – 10 с, количество циклов накопления сигнала в участке спектра – 3, диапазон регистрации спектров – 100–4000 см⁻¹.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволила оценить масштабы преобразования исходного вещества, детально изучить существенные морфологические изменения. По данным СЭМ выделено несколько зон с разной интенсивностью преобразования исходного вещества.

В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходный шунгит и продукты преобразования имеют существенно различные спектроскопические характеристики. Спектр углеродного вещества в зоне воздействия существенно отличается от спектра исходного шунгита. Разложение КР спектров с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса по А. Садезки [5] показало, что спектры для исходного шунгита и продуктов трансформации представляют собой суперпозицию десяти линий: G, D1, D2, D3, D4, D4+D1, 2D1, D+G, 2G, 2D2. Подробный анализ КР спектров позволяет сделать следующие выводы. Сдвиг G-полосы в сторону уменьшения рамановского сдвига (от 1598 до 1585 см⁻¹) и уменьшение ее полуширины (от 63 до 36 см⁻¹), уменьшение значения ID1/IG (от 2,5 до 0,9), а также уменьшение значений ID2/IG (от 0,12 до 0,09) и ID1/2D1 (от 6,1 до 0,8) свидетельствуют о том, что в ходе термобарического воздействия лазерного излучения происходит трансформация исходного шунгита в поликристаллический графит.

Размеры кристаллитов новообразованного поликристаллического графита оценены по формуле [4]:

$$L_a(\text{nm})=(2,4\cdot 10^{-10})\lambda_l^4(I_{D1}/I_G)^{-1}$$

В целом, размер L_a заметно увеличивается от 5 нм в исходной области до 15 нм в области воздействия лазерного излучения.

Таким образом, в результате импульсного лазерного воздействия на шунгит была впервые установлена трансформация шунгита (неграфитизирующегося углеродного вещества) в поликристаллический графит. Полученные экспериментальные данные имеют важное фундаментальное значение для понимания природы процессов фазовых преобразований в экстремальных условиях углеродного вещества в различные аллотропные модификации.

Авторы выражают благодарность Т.Г. Шумиловой за методические рекомендации, С.С. Шевчуку за помощь в проведении аналитических работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН, проект № 15-18-5-43.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишневский С.А. Астроблемы. Новосибирск: ООО «Нонпаралель». 2007. 288 с.
2. Григорьянц А.Г., Сафонов А.Н. Лазерная техника и технология. М.: Изд-во Высшая школа. 1987. 191 с.
3. Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И. и др. Алмазонастные импактиты Попигайской астроблемы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ. 1998. 179 с.
4. Cancado L.G., Takai K. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 163106.
5. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H. et al. // Carbon. 2005. V. 43. P. 1731–1742.
6. Shumilova T.G., Isaenko S.I., Makeev B.A. et al. Enigmatic poorly structured carbon substances from the alpine foreland, southeast Germany: Evidence of a cosmic relation / 43rd Lunar and Planetary Science Conference, March 19–23, 2012.
7. Shumilova T., Kis V., Masaitis V. et al. // European Journal of Mineralogy. 2014. V. 26. P. 267–277.