

”ПРЯМОЕ” ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА *LTO*(Г)-МОДЫ АЛМАЗА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И.В.Александров, А.Ф.Гончаров, С.М.Стишов

Проведены измерения спектров комбинационного рассеяния первого порядка алмаза при одновременном измерении параметра его решетки при давлениях до 42 ГПа. Установлено, что параметр Грюнайзена *LTO* (Г)-моды алмаза практически не зависит от плотности.

Академическая проблема устойчивости алмаза при высоких давлениях приобрела в последнее время и практический интерес в связи с использованием алмазов для получения очень высоких давлений, превышающих 1 Мбар^{1, 2}. Наиболее интересным результатом последних теоретических исследований в этой области явилось заключение об устойчивости алмаза по отношению к переходам в металлическую фазу со структурой типа белого олова^{3, 4}.

Это означает, что поведение углерода в условиях сильного сжатия принципиально отличается от поведения его ближайших аналогов, кремния и германия⁵⁻⁷. В качестве вероятного кандидата для посталмазной фазы углерода в настоящее время рассматривается фаза типа ВС-8^{4,8} в основе структуры которой, по-прежнему, лежит слегка искаженная тетраэдрическая координация атомов углерода⁹.

Предполагаемая стабильность тетраэдрической конфигурации частиц в углероде даже при сверхвысоких давлениях заставляет расширить поиск возможных каналов неустойчивости алмазной фазы углерода. В этой связи представляет интерес исследование оптических колебательных мод.

Ранее в работах¹⁰⁻¹² были исследованы спектры комбинационного рассеяния (КРС) первого порядка алмаза при давлениях вплоть до 72 ГПа. В работе¹⁰ на основании проведенных измерений сделана попытка получить объемную зависимость модового параметра Грюнайзена $\gamma_i = -d \ln \nu_i / d \ln V$ (здесь и далее имеется в виду продольно-поперечная оптическая мода в центре зоны Бриллюэна — $LTO(\Gamma)$). Как оказалось, параметр $\gamma_{LTO}(\Gamma)$ алмаза, в противоположность случаю Si и Ge, растет при сжатии. Однако, заметим, что выводы работы¹⁰ существенным образом зависят от конкретного вида уравнения состояния алмаза и шкалы высоких давлений, известных с недостаточной точностью.

В настоящей статье сообщается о новых измерениях спектров КРС первого порядка алмаза при одновременном измерении его параметра решетки, что дает возможность вычислить "постоянную" Грюнайзена и ее зависимость от объема без использования каких-либо сведений об уравнении состояния алмаза и шкале высоких давлений.

Эксперименты проводились с помощью алмазной камеры высокого давления, конструкция которой позволяла проводить монокристалльный рентгеновский анализ. Монокристаллический образец размерами $60 \times 30 \times 15$ мкм и рубиновый датчик помещались в отверстие в металлической прокладке, после чего вся камера вставлялась в специальный сосуд, заполняемый сжатым гелием. Далее, после приложения осевой нагрузки и создания достаточного контактного давления камера извлекалась из сосуда и была готова к соответствующим экспериментам. Таким образом, в настоящей серии измерений средой, передающей давление, служил сжатый гелий, что обеспечило наиболее близкие к гидростатичности условия проведения эксперимента¹⁾.

Техника измерения спектров КРС кратко описывалась в¹⁰. Определение частоты ν основывалось на нескольких измерениях с возбуждающими линиями 488 и 514,5 нм аргонового лазера. Точность определения спектрального положения частоты КРС составляла величину $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$.

Рентгеновская съемка проводилась на стандартном двухкружном дифрактометре ДРОН 2,0 с использованием $\text{MoK}\alpha_1$ излучения. Точность определения параметра решетки составляла $\sim 10^{-3} \text{ \AA}$ и практически не зависела от давления. Соответствующая точность определения объема или плотности равна $0,1\%$ ²⁾.

Измерения параметра решетки и частоты КРС проводились на одном и том же образце при одинаковых показаниях "рубинового" манометра как при нагружении, так и при разгрузке камеры после выдержки в течение некоторого времени, необходимого для практического завершения процессов релаксации, связанных с изменением внешней нагрузки (обычно $1 \div 3$ суток). Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены результаты определения частоты $LTO(\Gamma)$ моды алмаза в зависимости от плотности. Как видно из рисунка зависимость $\nu_{LTO}(\Gamma)(\rho)$ является практически линейной вплоть до приведенной плотности $\sim 1,075$ или давления ~ 35 ГПа. При более высоких сжатиях наблюдаются отклонения от первоначальной линейной зависимости, сопровождающиеся уширением рентгеновских рефлексов²⁾ и линий КРС. В то же самое время полу-

¹⁾ При комнатной температуре гелий затвердевает при давлении 12 ГПа (120 кбар).

²⁾ Детали рентгеновского эксперимента публикуются в другой статье.

ширины линий R_1 и R_2 люминесценции рубина остаются практически неизменными. Этот эффект оказался вполне обратимым, и мы полагаем, что в его основе лежит неоднородная деформация достаточно тонкой и протяженной пластинки алмаза, служащей образцом, под действием негидростатической составляющей напряжения.

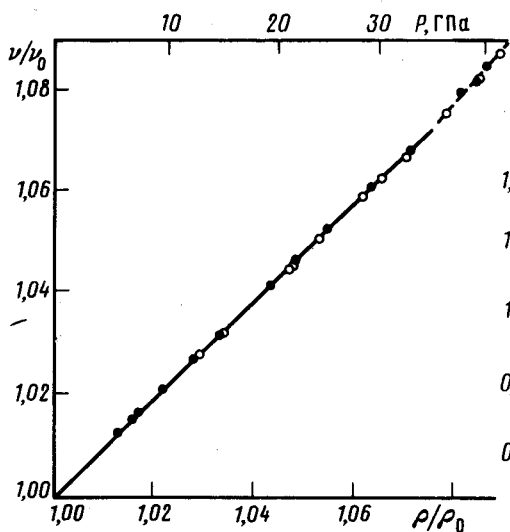


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной частоты КРС от приведенной плотности алмаза ($\nu_0 = 1332,4 \text{ см}^{-1}$; $\rho_0 = 3,5116 \text{ г/см}^3$). Шкала давлений приведена согласно рубиновой калибровке¹³: \circ — прямой ход, \bullet — обратный ход

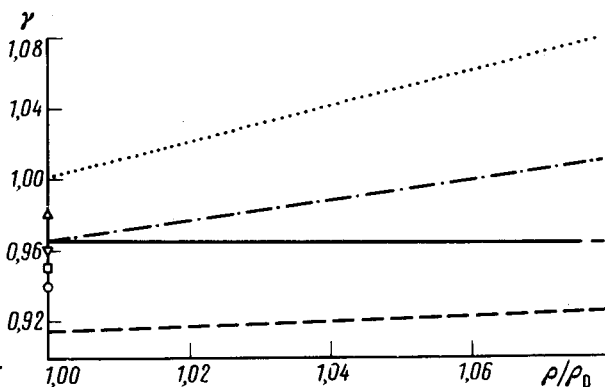


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость модового параметра Грюнайзена LTO (Γ)-моды от приведенной плотности алмаза: — — данные настоящей работы, \cdots — ¹⁰, — — — ¹¹, — · — · — ¹⁵, ∇ — ¹¹, \square — ¹², \triangle — ¹⁶, \circ — ¹⁷

Так или иначе наблюдаемая аномалия в поведении $\nu(\rho)$ ограничивает наш дальнейший анализ областью изменения плотности в интервале $1 < \rho/\rho_0 < 1,075$, соответствующей гидростатическому режиму. Учитывая, что изменения наклона функции $\nu(\rho)$ в любом случае малы, будем искать выражение для $\gamma_{LTO}(\Gamma)$ в виде

$$\gamma = \gamma_0 + [\partial\gamma/\partial(V/V_0)]_{V=V_0} [(V/V_0) - 1]. \quad (1)$$

Расчеты дают следующие значения параметров в (1): $\gamma_0 = 0,958 \pm 0,005$; $[\partial\gamma/\partial(V/V_0)]_{V=V_0} = - (0,20 \pm 0,19)$. Учитывая, что $(\partial\gamma/\partial P)_0 = - (1/K_0)[\partial\gamma/\partial(V/V_0)]_{V=V_0}$, где $K_0 = -V_0(\partial P/\partial V)_{V=V_0}$, получим, используя для K_0 значение 4,42 Мбар или 442 ГПа¹⁴, $(\partial\gamma/\partial P)_0 = (4,5 \pm 4,3) \cdot 10^{-4} \text{ ГПа}^{-1}$. Численные значения ошибок соответствуют 65%-ному уровню доверительной вероятности.

Как видно из приведенных данных, неопределенность численных значений производных $(\partial\gamma/\partial P)_0$ и $[\partial\gamma/\partial(V/V_0)]_{V=V_0}$ столь высока, что, по-видимому, следует считать $\gamma = \text{const}$ в интервале $1 < \rho/\rho_0 < 1,075$. Расчет в этом приближении дает $\gamma = \gamma_0 = 0,965 \pm 0,005$.

На рис. 2 представлены доступные экспериментальные и теоретические результаты, характеризующие поведение $\gamma_{LTO}(\Gamma)$ при сжатии. Там же приведено несколько результатов определения $\gamma_{LTO}(\Gamma)$ при атмосферном давлении, найденных в литературе.

Как видно из сравнения настоящих результатов с данными работы¹⁰ (рис. 2) экспериментальное определение γ сжатого вещества в отсутствие прямой информации о его плотности является весьма деликатной и не всегда надежной процедурой.

Итак, несмотря на слабый рост $\gamma_{LTO}(\Gamma)$ при увеличении плотности, предсказываемый теоретиками (см. рис. 2), "прямые" экспериментальные данные говорят скорее о постоянстве $\gamma_{LTO}(\Gamma)$ при сжатии до $\rho/\rho_0 \cong 1,075$. Очевидно, в данном случае выполняется простой закон Грюнайзена $\nu/\nu_0 = (V_0/V)^0,965$, что позволяет говорить об алмазе, как об идеальном

”грюнайзеневском” теле, по крайней мере в отношении $LTO(\Gamma)$ колебаний. Таким образом, пока ничто не предвещает неустойчивости алмаза, связанной с $LTO(\Gamma)$ колебательной модой. Более того, поскольку силовая постоянная, соответствующая $LTO(\Gamma)$ колебаниям, включает вклад от нецентральных взаимодействий^{18, 19}, следует думать, что поперечные акустические моды в алмазе являются вполне стабильными при умеренных сжатиях.

Литература

1. Bell P.M., Mao H.K., Goettel K. Science, 1984, 226, 542.
2. Moss W.C., Hallquist J.O., Reichlin R., Goettel K.A., Martin S. Appl. Phys. Lett., 1986, 48, 1258.
3. Yin M.T., Cohen M.L. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 2006.
4. Biswas R., Martin R.M., Needs R.J., Nielsen O.H. Phys. Rev. B, 1984, 30, 3210.
5. Jamieson J.C. Science, 1963, 139, 762.
6. Weinstein B.A., Piermarini G.J. Phys. Rev. B, 1975, 12, 1172.
7. Olego D., Cardona M. Phys. Rev. B., 1982, 25, 3680.
8. Yin M.T. Phys. Rev. B, 1984, 30, 1773.
9. Kasper J.C., Richards S.M. Acta Cryst., 1964, 17, 752.
10. Гончаров А.Ф., Макаренко И.Н., Сгишов С.М. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 150.
11. Hanfland M., Syassen K., Fahy S., Louie S.G., Cohen M.L. Phys. Rev. B, 1985, 31, 6896.
12. Boppart H., van Straaten J., Silvera I.F. Phys. Rev. B, 1985, 32, 1423.
13. Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J. J. Appl. Phys., 1978, 49, 3276.
14. McSkimin H.J., Andreatch P., Jr. J. Appl. Phys., 1972, 43, 2944.
15. Nielsen O.H. Preprint NORDITA – 85/40, 1985; Phys. Rev. B, 1986.
16. Whalley E., Lavergne A., Wong P.T.T. Rev. Sci. Instrum., 1976, 47, 845.
17. Mitra S.S., Brafman O., Daniels W.B., Grawford R.K. Phys. Rev., 1969, 186, 942.
18. Yin M.T., Cohen M.L. Phys. Rev. B, 1983, 26, 3259.
19. Wendel H., Martin R.M. Phys. Rev. B, 1979, 19, 5251.