

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КУБИЧЕСКИХ BN И SiC ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*И.В. Александров, А.Ф. Гончаров, С.М. Стишов,
Е.В. Яковенко*

Сообщается о результатах одновременных измерений спектров КРС первого порядка и параметра решетки в кубических BN и SiC при давлениях до 34 и 42,5 ГПа. Получены модули объемной упругости и их производные по давлению при $P = 0$, а также объемные зависимости параметров Грюнайзена LTO(Γ)-мод. Обнаружено, что "средний" ¹⁾ параметр Грюнайзена $\bar{\gamma}_{LTO}$ нитрида бора практически не меняется при сжатии; напротив, параметр Грюнайзена карбида кремния $\bar{\gamma}_{LTO}$ под давлением уменьшается. Указывается на определенную связь между электронной структурой ионных остовов и поведением оптических мод под давлением в ряду C, BN, SiC, Si.

В настоящей статье сообщается о результатах исследования LTO(Γ)-мод и уравнения состояния кубических BN и SiC при давлениях до 34 и 42,5 ГПа.

Эксперименты проводились в алмазной ячейке специальной конструкции, позволяющей проводить монокристалльный рентгеновский анализ и оптические измерения в среде сжатого гелия. Исследуемые образцы представляли собой монокристаллические пластинки искусственных BN и SiC, размером $\sim 60 \times 30 \times 15$ мкм.

Давление определялось по сдвигу R_1 -линии люминесценции рубинового датчика, помещенного рядом с исследуемым образцом, с помощью калибровочной зависимости $P(\Delta\lambda)$ ¹. Случайная погрешность по давлению составила $\sim 0,05$ ГПа.

¹⁾ Здесь и далее под средним параметром Грюнайзена мы подразумеваем величину $\bar{\gamma}_{LTO} = -d \ln \bar{\nu}_{LTO} / d \ln V$, где $\bar{\nu}_{LTO}$ – частота, не содержащая кулоновского вклада (см. текст).

Удельный объем боразона определялся по угловому положению рефлекса [440], карбида кремния – по положению рефлексов [440] и [404], измеряемому на стандартном двукружном дифрактометре ДРОН 2,0 с использованием $Mo K_{\alpha 1}$ -излучения. Межплоскостное расстояние $d_{[440]}$ определялось с точностью $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, что соответствует точности по объему $\sim 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^3/\text{ат}$, или $\sim 0,3\%$. Разность $(d_{[440]} - d_{[404]})$ для SiC не превышала погрешности определения межплоскостного расстояния вплоть до 42,5 ГПа, что говорит о достаточно высокой степени гидростатичности среды.

Спектры КРС возбуждались излучением аргонового лазера ($\lambda = 514,5 \text{ нм}$) и регистрировались с помощью двойного дифракционного спектрометра ДФС-24 в режиме счета фотонов. Точность определения частоты КРС составила $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$. Сильное фоновое рассеяние от алмазных наковален в области частот, близких к частоте LO-колебаний боразона, ограничило область исследования этой моды давлением $\sim 5 \text{ ГПа}$.

Рентгеновские и оптические измерения проводились каждый раз на одном и том же образце при заданной нагрузке алмазных наковален, что позволило непосредственно определить объемную зависимость частот КРС.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

Обработка P – V данных (см. рис. 1), представленных в соответствующем аналитическом виде ¹, дает численные значения модулей объемной упругости K_0 и их производных по давлению K'_0 при $P = 0$, приведенные в таблице вместе с K_0 и K'_0 для алмаза и кремния. Из таблицы видно, что в ряду C, BN, SiC и Si значения K'_0 довольно близки, что позволяет говорить о существовании для них универсального уравнения состояния в переменных $(\rho/\rho_0, P/K_0)$.

Модули объемной упругости, их производные по давлению и параметры Грюнайзена для C, BN, SiC и Si.

В-во	K_0 , ГПа	K'_0	γ_i^0	$(\partial \gamma_i / \partial (\rho / \rho_0))^2_{\rho = \rho_0}$
C	442 ± 3^a	$4,0 \pm 0,7^a$	$0,97 \pm 0,01 (LTO)^b$	$0 (LTO)^b$
BN	382 ± 3^b	$4,5 \pm 0,2^b$	$0,91 \pm 0,01 (LO)^b$	$0 (LO)^b$
	363^c	$3,5^c$	$1,188 \pm 0,002 (TO)^b$	$0 (TO)^b$
	369 ± 14^c	$4,0 \pm 0,2^c$	$0,93^*$	0^*
SiC	227 ± 3^b	$4,1 \pm 0,1^b$	$1,091 \pm 0,007 (LO)^b$	$-0,37 \pm 0,13 (LO)^b$
	212^d	$3,7^d$	$1,102 \pm 0,002 (TO)^b$	$0 (TO)^b$
	224^d		$1,07^*$	$-0,34^*$
Si	$97,9 \pm 0,2^e$	$4,16^e$	$0,98 \pm 0,06 (LTO)^{ж}$	$-1,12 \pm 0,08 (LTO)^{ж}$

a – данные ²; b – данные ¹; c – данные настоящей работы; d – данные ⁴; e – данные ⁵; $ж$ – рассчитано нами по данным ⁹; * – рассчитано нами для частоты $\bar{\nu}_{LTO}$, не содержащей кулоновского вклада (см. текст).

²) Легко показать, что при $\gamma_i^0 \sim 1 \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial (\rho / \rho_0)} \right)_{\rho = \rho_0} \sim \left(\frac{\partial^2 (\nu_i / \nu_i^0)}{\partial (\rho / \rho_0)^2} \right)_{\rho = \rho_0}$

На рис. 2. показаны зависимости частот КРС от степени сжатия вещества, соответствующие параметры Грюнайзена при $P = 0$ приведены в таблице. Отметим, что в более ранних экспериментах ^{6, 7}, посвященных исследованию комбинационного рассеяния света в BN и SiC

под давлением. для расчетов γ использовались завышенные значения K_0 , что привело к завышению параметров Грюнайзена по сравнению с нашими данными.

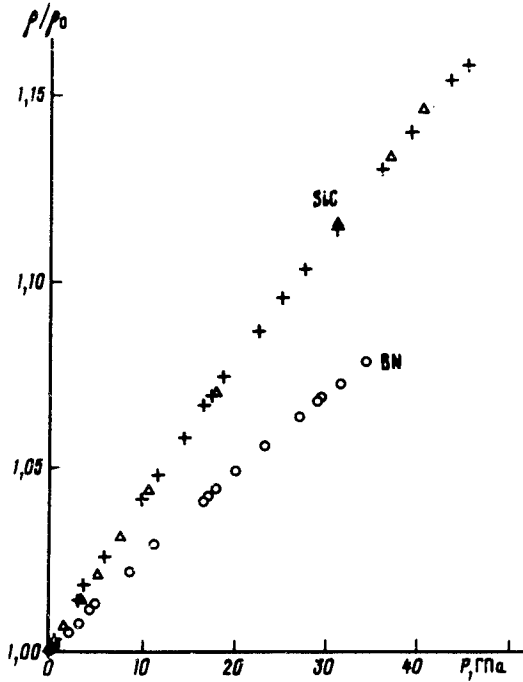


Рис. 1. Зависимость плотности от давления для SiC и BN. + – прямой ход, Δ – обратный ход (SiC); o – прямой ход (BN)

Напомним, что в полярных кристаллах рассматриваемого класса расщепление $LTO(\Gamma)$ -моды связано с существованием дальнедействующих кулоновских сил и может быть описано с помощью концепции "эффективного" заряда e^* ⁸. Соответственно различие в поведении $\nu_{LO}(\rho)$ и $\nu_{TO}(\rho)$ для BN и SiC (см. рис. 2) связано с различием $e^*(\rho)$ ⁶. Однако в настоящей работе в целях сравнительного анализа мы будем оперировать со средней оптической частотой, не содержащей кулоновского вклада, которая согласно⁹ может быть определена как

$$\bar{\nu}_{LTO}^2 \equiv \frac{k}{\mu} = \frac{\epsilon_{\infty} \nu_{LO}^2 + 2\nu_{TO}^2}{\epsilon_{\infty} + 2},$$

где k – соответствующая данной моде некулоновская силовая постоянная, μ – приведенная масса, ϵ_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Результаты вычислений представлены на рис. 2, 3 и в таблице. Как видно, $\bar{\nu}_{LTO}$ для BN практически не зависит от плотности, что соответствует "алмазному" типу поведения¹, тогда как поведение $\bar{\nu}_{LTO}$ для SiC объединяет это вещество с кремнием.

Комментируя этот результат, отметим, что уменьшение скорости роста $\nu_{LTO(\Gamma)}$ в кремнии предшествует фазовому переходу и, возможно, является одним из признаков потери устойчивости наряду с экспериментально установленным смягчением $TA(X)$ -, $TA(L)$ -, $TA(\Sigma)$ -фононов под давлением¹⁰.

Заметим, что силовые постоянные, определяющие частоты LTO -колебаний, включают комбинированный вклад от центральных и нецентральных взаимодействий. Очевидно, что вклад последних определяет специфику поведения фононных частот в кремнии^{8, 11}.

С другой стороны, алмаз, исключительная стабильность которого при высоких давлениях установлена прямыми экспериментами, дает нам существенно иной пример поведения $\nu_{LTO(\Gamma)}$. В этой связи подчеркнем, что, согласно представлениям, развитым в¹², необычайно большая область стабильности алмаза связана с отсутствием p -электронов в ионном остове углерода.

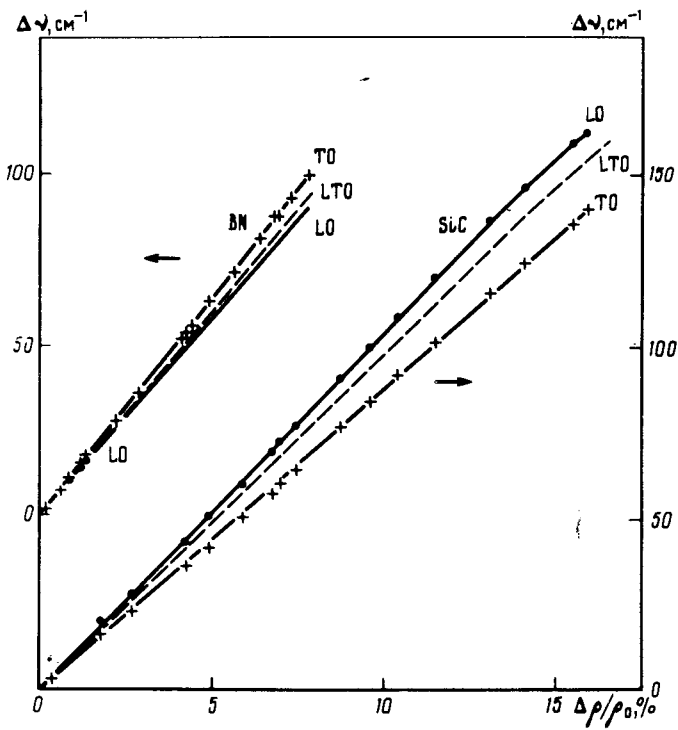


Рис. 2. Зависимость частот КРС BN и SiC от степени сжатия. При $p=0$ $\nu_{TO} = 1055,8 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{LO} = 1306,3 \text{ см}^{-1}$ для BN; $\nu_{TO} = 795,9 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{LO} = 972,9 \text{ см}^{-1}$ для SiC. При расчете $\bar{\nu}_{LTO}(\rho)$ для BN и SiC предполагалось, что $\partial \ln \epsilon_{\infty} / \partial \ln \rho = -0,6$ ⁶. Кроме того, в силу ограниченности области исследования $LO(\Gamma)$ -моды BN (см. текст) мы были вынуждены рассчитать $\nu_{LO}(\rho)$ за пределами этой области, используя соотношение⁸

$$\nu_{LO}^2 = \frac{4\pi(e^*)^2}{\mu \Omega \epsilon_{\infty}} + \nu_{TO}^2,$$

где Ω — объем элементарной ячейки. При этом расчете мы исходили из экспериментально установленного факта слабой линейной зависимости e^* боразона от степени сжатия (по нашим данным, $\gamma_{e^*} = -0,51$, по расчету⁶ $\gamma_{e^*} = -0,67$)

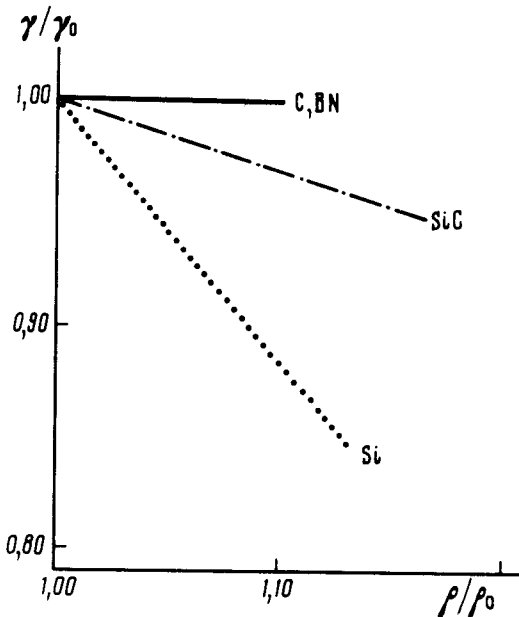


Рис. 3. Зависимость $\gamma_{LTO}(\Gamma)$ от степени сжатия для алмаза, BN, SiC и Si. В случае BN и SiC представлены результаты для $\bar{\gamma}_{LTO}(\Gamma) = \partial \ln \bar{\nu}_{LTO} / \partial \ln \rho$ (см. текст)

Результаты настоящих экспериментов, характеризующие поведение $\nu_{LTO(\Gamma)}$ изоэлектронного аналога алмаза — боразона, а также "промежуточного" вещества — β -SiC, действительно, указывают на вполне определенную связь между устойчивостью вещества, объемной зависимостью комбинационных частот и электронной структурой ионного остова образующих кристалл частиц.

Литература

1. Александров И.В. и др. ЖЭТФ, 1987, **93**, 680.
2. McSkimin H.J., Andreatch P., Jr. J. Appl. Phys., 1972, **43**, 2944.
3. Knittle E. et al. Nature, 1989, **337**, 349.
4. Chang K.J., Cohen M.L. Phys. Rev. B, 1987, **35**, 8196.
5. McSkimin H.J., Andreatch P., Jr. J. Appl. Phys., 1964, **35**, 2161.
6. Sanjurjo J.A. et al. Phys. Rev. B, 1983, **28**, 4579.
7. Olego D., Cardona M. Ibidem, 1982, **25**, 3878.
8. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983, гл. 9.
9. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во ИЛ, 1958, гл. 2.
10. Weinstein В.А., Piermarini G.L. Phys. Rev. B, 1975, **12**, 1172.
11. Гончаров А.Ф. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, **41**, 150.
12. Yin M.T., Cohen M.L. Phys. Rev. Lett., 1983, **50**, 2006.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
21 июня 1989 г.