

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В АЛМАЗЕ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 72 ГПа

*А.Ф.Гончаров, И.Н.Макаренко, С.М.Стишов*

Впервые исследованы спектры комбинационного рассеяния света первого порядка алмаза при статических давлениях до 72 ГПа. Обнаружено, что модовый параметр Грюнайзена  $\gamma$  алмаза увеличивается с давлением в противоположность случаю Si и Ge. Сделан вывод, что умеренное сжатие стабилизирует тетраэдрическую структуру алмаза.

В настоящей работе впервые исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) первого порядка алмаза при давлениях до 72 ГПа.

Эксперименты проводились в ячейке с алмазными наковальнями, специально разработанной для оптических измерений в среде сжатого ксенона<sup>1</sup>. Сжатие исследуемых образцов алмаза (размером  $30 \times 40$  мкм<sup>2</sup> и толщиной  $10 \div 40$  мкм) осуществлялось с использованием металлической прокладки из сплава Inconel 750, имевшей начальную толщину  $\sim 50$  мкм. Начальный диаметр отверстия в прокладке составлял 150 мкм, конечный (при наибольших давлениях) — 90 мкм. Давление определялось по сдвигу  $R_1$  — линии люминесценции кусочка рубина<sup>2</sup>, помещенного в непосредственной близости к исследуемому образцу. Спектры КРС алмаза и люминесценции рубина возбуждались излучением аргонового лазера ( $\lambda = 488$  и  $\lambda = 514,5$  нм) и регистрировались с помощью двойного дифракционного спектрометра ДФС-24 в режиме счета фотонов. Спектральная ширина щели монохроматора составляла  $\sim 1,5$  см<sup>-1</sup>. Частоты полос КРС определялись с точностью  $\pm 0,5$  см<sup>-1</sup>, давление измерялось с погрешностью  $\pm 0,05$  ГПа.

Следует подчеркнуть, что КРС от образца алмаза, находящегося в камере высокого давления, сопутствует сильное фоновое рассеяние от алмазных наковален. Однако начиная с некоторого давления ( $\sim 6$  ГПа), полоса КРС образца выходит за край фона (см. рис. 1), что дает возможность определить ее спектральное положение. Этот эффект, по-видимому, является следствием крайне неоднородных деформаций алмазных наковален под нагрузкой<sup>3</sup>.

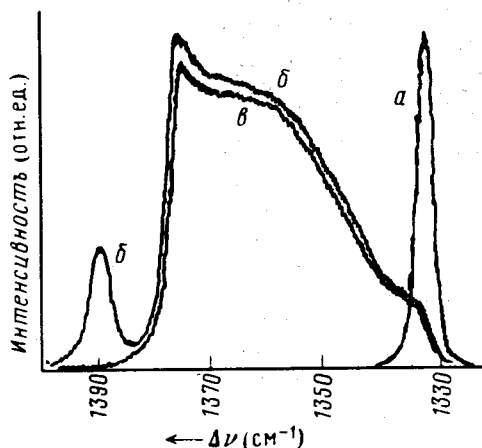


Рис. 1

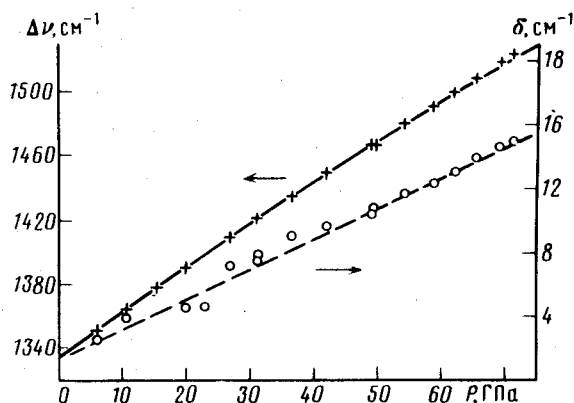


Рис. 2

Рис. 1. Спектры КРС алмаза при атмосферном давлении (а), образца алмаза, находящегося в алмазной камере при давлении  $P \approx 20$  ГПа (б), и алмазных наковален в отсутствие образца при том же давлении (в)

Рис. 2. Сдвиг спектрального положения полосы КРС первого порядка ( $\Delta\nu$ ) и полуширина соответствующих пиков ( $\delta$ ) в зависимости от давления: +, O — экспериментальные точки; — — аппроксимация зависимостью (1)

На рис. 2 представлены результаты определения спектрального положения максимума полосы КРС первого порядка алмаза и полуширины соответствующих пиков в зависимости от давления. Как видно из рис. 2, частота линии КРС алмаза монотонно увеличивается с давлением, что соответствует "нормальному" поведению стабильных веществ. Однако при давлениях выше 50 ГПа эта зависимость имеет слабо выраженную особенность (точку перегиба), которая, вероятно, связана с возрастанием негидростатической компоненты давления в твердом ксеноне. О существенном ухудшении гидростатичности при  $P > 50$  ГПа свидетельствуют значительное уширение исследуемой полосы КРС и искажение формы спектра люминесценции рубина. Поэтому для количественного анализа полученных данных мы были вынуждены ограничиться областью давлений ниже указанного значения.

Ввиду малости относительного сдвига частоты  $\Delta\nu/\nu_0$  во всем исследованном диапазоне давлений зависимость  $P(\nu)$  можно представить в виде разложения

$$P/K_0 = A_1(\Delta\nu/\nu_0) + A_2(\Delta\nu/\nu_0)^2, \quad (1)$$

где  $P$  – давление,  $K_0$  – модуль объемной упругости алмаза при  $P = 0$ ,  $\nu_0 = 1332,4 \pm \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ . Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются выражением (1) при значениях коэффициентов  $A_1 = 1,000 \pm 0,003$  и  $A_2 = 1,02 \pm 0,05$ . Средне-квадратичная погрешность аппроксимации при этом составляет 0,05 ГПа.

Из найденного значения  $A_1$  (отметим, что  $A_1 = (\nu_0/K_0)(\partial P/\partial\nu)_{\nu_0} = 1/\gamma_0$ ) непосредственно следует, что для алмаза модовый параметр Грюнайзена при атмосферном давлении и комнатной температуре  $\gamma_0$  равен  $1 \pm 0,003$ . Этот результат находится в превосходном согласии с данными работ <sup>4, 5</sup>.

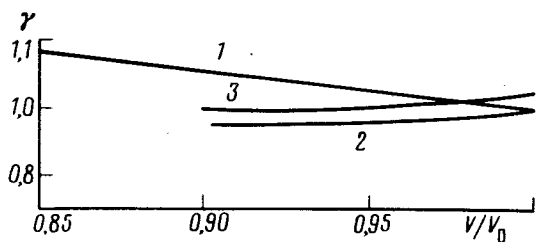


Рис. 3. Модовый параметр Грюнайзена  $\gamma$  для алмаза, Si и Ge в зависимости от объема. Значения  $\gamma$  рассчитаны с использованием уравнения Мурнагана. Необходимые для расчета данные приведены в таблице 1 – алмаз; 2 – Si; 3 – Ge

Коэффициент  $A_2$  в выражении (1) позволяет определить начальную производную параметра Грюнайзена по давлению  $(\partial\gamma/\partial P)_0$ . Действительно, поскольку  $A_1 = 1$ , имеем  $A_2 = (\nu_0^2/2K_0)(\partial^2 P/\partial\nu^2)_{\nu_0} = [(\partial K/\partial P)_0 - K_0(\partial\gamma/\partial P)_0 - 1]/2$ , откуда

$$(\partial\gamma/\partial P)_0 = [(\partial K/\partial P)_0 - 2A_2 - 1]/K_0. \quad (2)$$

Подставляя в (2) известные значения  $(\partial K/\partial P)_0$  и  $K_0$  (см. таблицу), имеем:  $(\partial\gamma/\partial P)_0 = 0,022 \pm 0,016 \text{ ГПа}^{-1}$ . Полученный результат показывает, что для алмаза начальный наклон зависимости  $\gamma(P)$ , в отличие от Si и Ge, является положительной величиной. Это различие в характере указанных зависимостей сохраняется и при высоких давлениях (см. рис. 3).

	$P_c$	$K_0$	$(\partial K/\partial P)_0$	$\gamma_0$	$(\partial\gamma/\partial P)_0$
C	$>172^a$	$442^r$	$4 \pm 0,7^e$	$1,000 \pm 0,003^*$	$0,022 \pm 0,016^*$
Si	$12,5^b$	$97,08^d$	$4,16^d$	$1,00 \pm 0,03^H$	$-(0,015 \pm 0,006)^H$
Ge	$11^b$	$72,43^d$	$4,35^d$	$1,05 \pm 0,03^H$	$-(0,019 \pm 0,010)^H$

$P_c$  – давление перехода в структуру типа  $\beta\text{-Sn}$  (ГПа);  $K_0$  – ГПа;  $(\partial\gamma/\partial P)_0$  –  $(\text{ГПа})^{-1}$ ; а – е – по данным <sup>6-11</sup> соответственно; и – рассчитано из экспериментальных данных <sup>7, 8</sup>, представленных в виде (1); \* – наши данные.

С другой стороны, следует подчеркнуть, что близость значений  $(\partial K/\partial P)_0$  для алмаза, Si и Ge (см. таблицу) свидетельствует о существовании универсального уравнения состояния для этих веществ при умеренных сжатиях. Поэтому различия в характере изменений параметра  $\gamma$  алмаза, Si и Ge, по-видимому, являются следствием различной объемной зависимости нецентральных сил, стабилизирующих их тетраэдрическую структуру <sup>12</sup>, но не дающих заметного вклада в объемную сжимаемость.

В этой связи увеличение параметра  $\gamma$  алмаза с давлением может означать, что сжатие стабилизирует тетраэдрическую структуру алмаза, в отличие от случая Si и Ge, испытываю -

щих фазовый переход в структуру типа  $\beta$ -Sn при сравнительно низких давлениях (см. таблицу). Это заключение, по-видимому, подтверждается измерениями параметра  $\gamma$  для  $TA(X)$ -моды алмаза <sup>13</sup> и результатами расчетов <sup>14</sup>.

### Литература

1. *Makarenko I.N., Weill G., Itie J.P., Besson J.M.* Phys. Rev., 1982, **B26**, 7113.
2. *Mao H.K., Bell P.M., Shaner J.W., Steinberg D.J.* J. Appl. Phys., 1978, **49**, 3276.
3. *Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M.* Phys. Rev., 1978, **B18**, 901.
4. *Mitra S.S., Brafman O., Daniels W.B., Crawford R.K.* Phys. Rev., 1969, **186**, 942.
5. *Whalley E., Lavergue A., Wong P.T.T.* Rev. Sci. Inst., 1976, **47**, 845.
6. *Mao H.K., Bell P.M.* Science, 1978, **200**, 1145.
7. *Weinstein B.A., Piermarini G.J.* Phys. Rev., 1975, **B12**, 1172.
8. *Olego D., Cardona M.* Phys. Rev., 1982, **B25**, 1151.
9. *McSkimin H.J., Bond W.L.* Phys. Rev., 1957, **105**, 116; *Grimsditch M.H., Ramdas A.K.* Phys. Rev., 1975, **B11**, 3139.
10. *Anderson O.L.* J. Phys. Chem. Sol., 1966, **27**, 547.
11. *McSkimin H.J., Andreatch P. Jr.* J. Appl. Phys., 1972, **43**, 2944.
12. *Yin M.T., Cohen M.L.* Phys. Rev., 1982, **B26**, 3259.
13. *Parsons B.J.* Proc. Roy. Soc. London, 1977, **A352**, 397.
14. *Yin M.T., Cohen M.L.* Phys. Rev. Lett., 1983, **50**, 2006.