

УДК 543.424.2

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА В МИКРОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

© 2019 г. В. С. Горелик^{1,2, *}, А. В. Скрабатун^{1,2}, Д. Ви^{1,2}¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

* E-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 27.08.2018 г.

После доработки 05.09.2018 г.

Принята к публикации 17.09.2018 г.

Представлены результаты исследований спектров комбинационного рассеяния (КР) света в монодисперсных кристаллических алмазных порошках в зависимости от размеров исследуемых образцов. Возбуждение КР осуществлялось непрерывным лазером ближнего ИК-диапазона ($\lambda_0 = 785$ нм), что обеспечило подавление сигнала фотолюминесценции. Изучались порошки, состоящие из плотноупакованных частиц как в виде наноалмазов (размером 0.2–0.3 мкм), так и микроалмазов заданных размеров (до 180 мкм). Регистрируемые спектры КР порошков микроалмазов характеризовались аномально большой интенсивностью, что связывалось с пленением возбуждающего излучения в микрочастицах, размер которых существенно превышал длину волны лазерной генерации. В спектрах КР присутствовала резкая линия с частотой 1332 см^{-1} , а также дополнительные полосы, расположенные в области обертонов фундаментальных мод.

DOI: 10.1134/S002347611903010X

ВВЕДЕНИЕ

Исследования закономерностей комбинационного рассеяния (КР) в кристаллах алмаза начали проводиться почти сразу после открытия этого явления и выполнялись многими исследователями [1–5]. Объектами исследований были образцы природных [1, 2, 6] и синтетических [6–8] алмазов. Характерной особенностью спектра КР кристалла алмаза является присутствие в нем только одной интенсивной линии первого порядка с частотой 1332 см^{-1} . При увеличении интенсивности возбуждающего излучения в спектре рассеянного излучения обнаруживаются дополнительные спутники, обусловленные проявлением двухфонных состояний [9, 10]. В настоящее время весьма актуальной является задача установления закономерностей спектров КР в нано- и микрокристаллических образцах [11–16]. Ранее были исследованы тонкие алмазные пленки толщиной 1–50 мкм, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (*chemical vapor deposited, CVD*) [17–19]. В отличие от объемных кристаллов в алмазных пленках толщиной ~ 1 мкм наблюдались дополнительные полосы в диапазоне $400\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ [18]. В [13] сообщалось об изготовлении кубических алмазных микрочастиц размером 10–100 мкм. Такие микрочастицы формировались в высококонцентрированной газообразной фазе

при термической активации графита с последующим осаждением образовавшихся кристаллов на подложку. В [11] исследовались спектры КР алмазных микрочастиц размером 0.1–2.0 мкм при возбуждении аргоновым лазером ($\lambda_0 = 457.9$ и 514.5 мкм). При этом исследования проводились только для фундаментальной моды $\nu = 1332\text{ см}^{-1}$. Наблюдалось уширение соответствующей линии КР с уменьшением размеров микрокристаллов.

В ИК-диапазоне спектры алмазов анализировались при их сопоставлении с плотностью фонных состояний и видом дисперсионных кривых, рассчитанных в [4–6, 20, 21]. Результаты расчета кривых плотностей однофонных и двухфонных состояний и сравнение их со спектрами КР второго порядка приведены в [9, 10].

Цель настоящей работы — установление закономерностей в спектрах КР монодисперсных алмазных порошков в зависимости от размеров частиц в диапазоне 0.2–180 мкм. Проанализирована возможность использования порошков, состоящих из алмазных пластин, в качестве оптических микрорезонаторов, обеспечивающих возможность усиления в них эффективности взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

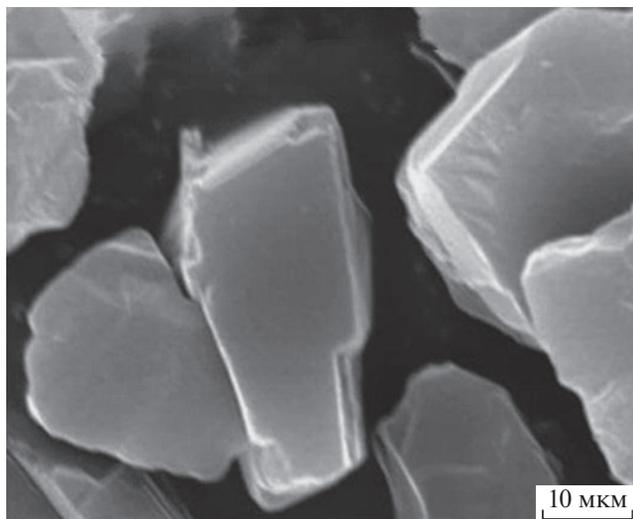


Рис. 1. Фотографии кристаллов в порошке микроалмазов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Заготовки для получения микроалмазов изготовлены из графита методом статического сжатия при высокой температуре (1000–3000°C) и сверхвысоком давлении (5–10 ГПа). Образцы для исследований представляли собой монодисперсные порошки микроалмазов со средним размером частиц от 0.2 до 180 мкм. В работе использовалось девять наборов кристаллических порошков с заданными размерами частиц: 0.2–0.3, 1, 3.5–4.2, 6.5–7.3, 28–32, 43–48, 56–64, 65–73, 150–185 мкм. Алмазные микрочастицы имели вид плоскопараллельных пластинок (рис. 1).

Экспериментальная установка для возбуждения и регистрации спектров спонтанного КР света описана в [22]. Источником возбуждающего излучения является лазер с длиной волны $\lambda_0 = 785$ нм и мощностью 100 мВт. Спектральное разрешение составляет 1 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Спектры КР монодисперсных порошков микроалмазов различных размеров представлены на рис. 2. Регистрация всех приведенных спектров проводилась при экспозиции 10 с. В наблюдаемых спектрах КР порошков микроалмазов (рис. 2) присутствует несколько полос. Наибольшую интенсивность имеет линия однофотонного рассеяния алмаза с частотой $\nu = 1332 \text{ см}^{-1}$. Полуширина этой линии составляет $\Delta\nu = 2 \text{ см}^{-1}$. Регистрация узкой линии на частоте $\nu = 1332 \text{ см}^{-1}$ подтверждает наличие кристаллической фазы алмаза в исследуемых образцах. В спектрах КР алмазов размером менее 1 мкм (рис. 2а, 2б) наблюдается интен-

сивный фон во всей области спектра, спадающий с возрастанием частотного сдвига. При увеличении микрокристаллов в диапазоне от 1 до 60 мкм сплошной фон резко падает и интенсивность КР на фундаментальной моде 1332 см^{-1} относительно фона увеличивается (рис. 2в–2и). Отметим, что для микроалмазов с размерами в диапазоне 0.2–4.2 мкм (рис. 2а–2в) в низкочастотной области спектра КР присутствуют многочисленные пульсации в областях 96, 194, 269, 365, 478, 555, 722, 803, 932, 1031 см^{-1} . При увеличении размеров микрочастиц алмаза низкочастотные биения в спектре КР уже не проявляются. В исследуемых монодисперсных порошках микроалмазов интенсивность спектров КР существенно (на один–два порядка) выше, чем в других неорганических веществах (NaN_2 , KIO_3 и др.). Начиная с размера микроалмазов 3.5 мкм, в области спектра КР второго порядка наблюдается широкая полоса с максимумом вблизи 2620 см^{-1} (рис. 2в–2и). На рис. 2в–2ж, соответствующих размерам микроалмазов 3.5–64 мкм, присутствует также широкая полоса вблизи $\nu = 1400 \text{ см}^{-1}$. Ее интенсивность возрастает по мере увеличения средних размеров микрокристаллов и достигает максимума при 56–64 мкм. При дальнейшем увеличении размеров микрочастиц алмазного порошка полоса в этой области частот не наблюдается.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Алмаз, являющийся основной высокobarической фазой углерода, кристаллизуется в кубической сингонии (O_h^7 , $Z = 2$) с тетраэдрическим расположением связей С–С вокруг каждого атома углерода [8]. Гомоядерность кристаллической решетки алмаза в сочетании с ее высокой симметрией определяют простоту колебательного спектра. Согласно результатам теоретико-группового анализа полный спектр оптических колебаний кристалла алмаза имеет вид $T_{opt} = F_{2g}$. Соответствующее колебание разрешено в спектрах КР. Частота этой моды в спектре КР первого порядка соответствует значению $\nu = 1332 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Проявление такого колебания в ИК-спектре первого порядка для алмаза запрещено правилами отбора. Параметры этой моды для структурно совершенной алмазной решетки детально исследованы в широком интервале температур [6]. Теория [11, 12] предсказывает, что с уменьшением размеров кристаллов алмаза должна произойти деформация контура фундаментальной линии в спектре КР, а также уменьшение ее частоты

Исследуемые кристаллики микроалмазов, присутствующие в порошках, имели вид плоскопараллельных пластинок (рис. 1). Как известно [9], кристаллы алмаза характеризуются большим

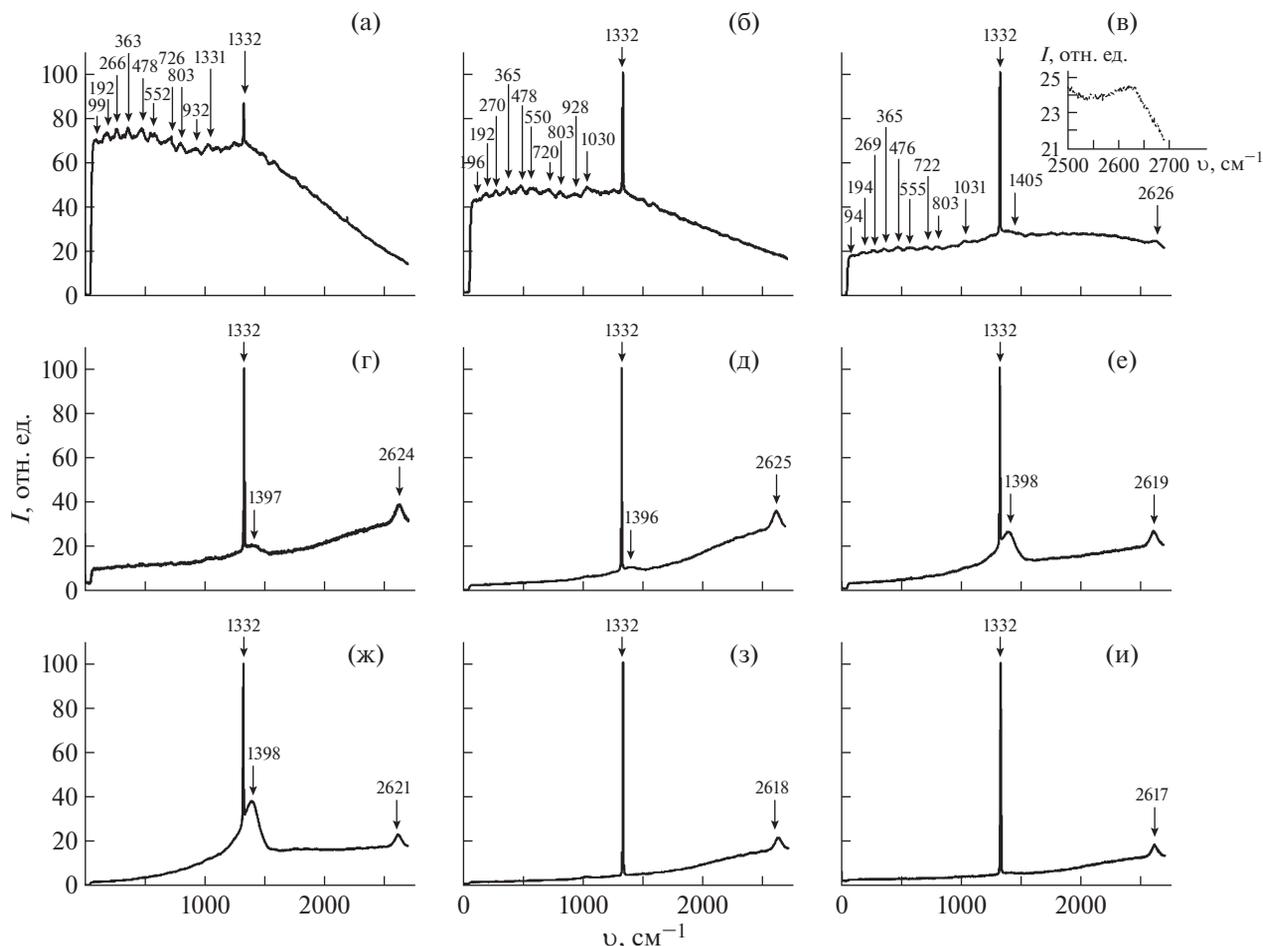


Рис. 2. Спектры КР порошков микроалмазов различных размеров: а – 0.2–0.3, б – 1, в – 3.5–4.2, г – 6.5–7.3, д – 28–32, е – 43–48, ж – 56–64, з – 65–73, и – 150–180 мкм. На вставке к рис. 2в приведена область спектра КР возле полосы $\nu = 2626 \text{ см}^{-1}$.

показателем преломления ($n = 2.4\text{--}2.5$ в видимой области). При попадании в такие структуры возбуждающего излучения с длиной волны, меньшей размера микрочастиц, возможно пленение излучения в результате многократного отражения от границ соответствующих микрорезонаторов. Это приводит к возрастанию интенсивности КР (эффекту комбинационной опалесценции) в микрокристаллах алмаза, наблюдаемому в приведенных выше экспериментах (рис. 2). Аналогичный резонаторный эффект может быть реализован для акустических и оптических фононов, соответствующих критическим точкам зоны Бриллюэна (таблица 1). Соответственно в спектре КР микрокристаллов алмаза следует ожидать возрастания интенсивности некоторых полос, соответствующих процессам второго порядка (обертонам или составным тонам). В связи с этим полосу с частотой 2620 см^{-1} можно отнести к обертонам фундаментальной моды 1332 см^{-1} . Интенсивность этой полосы всего в 4–5 раз меньше

интенсивности фундаментальной линии КР с частотой 1332 см^{-1} . Наблюдаемый частотный сдвиг ($\Delta = 42 \text{ см}^{-1}$) соответствует энергии связи возникающего при этих условиях бифонона [23]. В объемных кристаллах алмаза интенсивность полос КР второго порядка существенно ниже (на два порядка) интенсивности фундаментальной моды 1332 см^{-1} [8].

Таким образом, в микрокристаллах алмаза заданных размеров условия для формирования бифононов при возбуждении КР оказываются предпочтительнее, чем в случае объемных монокристаллов. В объемном монокристалле алмаза частота обертона (2668 см^{-1}) близка к удвоенной частоте основного тона (1332 см^{-1}), т.е. бифонон имеет очень малую энергию связи и быстро разрушается. Наблюдаемые интерференционные пульсации интенсивности (рис. 2а–2в) на частотах 555, 722, 803, 932, 1031 см^{-1} в кристаллах алмаза с размерами 0.2–4.2 мкм можно объяснить

Таблица 1. Частоты критических точек (Г, Х, К, L, W) фононных ветвей кристалла алмаза

Критические точки зоны Бриллюэна	Фононные ветви	Частоты фононов критических точек, см ⁻¹	
		[21]	[6]
Г	—	1332.5 ± 1	1332.5 ± 0.5
Х	LO, LA	1191 ± 3	1185 ± 5
	TO	1072 ± 2	1069 ± 5
	TA	829 ± 2	807 ± 5
К	LO	1239 ± 2	1230 ± 5
	TO	1111 ± 1	1109 ± 5
	TO	1042 ± 2	1045 ± 5
	LA	992 ± 3	988 ± 5
	TA	978 ± 1	980 ± 5
L	TA	764 ± 4	—
	LO	1256 ± 4	1252 ± 5
	TO	1220 ± 2	1206 ± 5
W	LA	1033 ± 2	1006 ± 5
	TA	553 ± 2	563 ± 5
	LO, LA	1146 ± 1	1179 ± 5
	TO	1019 ± 3	999 ± 5
	TA	918 ± 12	908 ± 5

Примечание. LO, TO — продольные и поперечные оптические фононы соответственно, LA, TA — продольные и поперечные акустические фононы.

микрорезонаторным эффектом для фононов, соответствующих внутренней области или границе зоны Бриллюэна (таблица 1). В [18] зарегистрированы спектры КР алмазных CVD-пленок толщиной ~1 мкм при возбуждении лазером с длиной волны $\lambda_0 = 785$ нм. При этом фундаментальная линия 1332 см⁻¹ в спектре КР практически отсутствовала, но были обнаружены дополнительные резкие линии, которые, вероятно, объясняются присутствием примесей и дефектов кристаллической решетки в исследованных пленках.

Ранее в спектрах КР второго порядка ряда кристаллов были обнаружены характерные линии, соответствующие проявлению бифононов [24–26]. Как правило, такие эффекты проявляются при выполнении условий резонанса Ферми, когда частота обертона (составного тона) близка к частоте фундаментального колебания такого же типа симметрии. В данном случае формирование бифононов можно объяснить микрорезонаторным эффектом, приводящим к резкому возрастанию плотности двухфононных состояний для определенного типа фононов.

Полоса в спектрах КР в области 1400 см⁻¹, наблюдаемая в микрокристаллах размером 3.5–64 мкм, близка к удвоенному значению частоты

поперечных акустических фононов (ТА) (таблица 1) на границе зоны Бриллюэна. С учетом уменьшения частоты вследствие энергии связи эта полоса также может быть интерпретирована как результат формирования бифонона в условиях сильного отражения соответствующих волн от границ микрорезонатора. Отметим, что в полученных спектрах КР не обнаружено линий, соответствующих присутствию графита, графена, нанотрубок и других углеродных фаз, известных в литературе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зарегистрированы КР-спектры алмазных нано- и микрокристаллов размером 0.2–180.0 мкм, формирующих монодисперсные алмазные порошки. Микрокристаллы алмазов, присутствующие в порошке, имеют вид плоскопараллельных пластинок, т.е. являются оптическими и акустическими резонаторами. Интенсивность фундаментальной моды 1332 см⁻¹ в спектрах КР микроалмазов более чем на порядок превышает интенсивность спектров КР неорганических порошков, зарегистрированных при аналогичных условиях. Это обусловлено многократным рассеянием возбуждающего излучения в алмазных микрорезонаторах (моды “шепчущей галереи”), что можно классифицировать как явление комбинационной опалесценции. Такой эффект позволил осуществить регистрацию спектров спонтанного КР при очень малых экспозициях (1–10 с) с использованием лазера непрерывного излучения ближнего ИК-диапазона ($\lambda_0 = 785$ нм). Высокая эффективность спонтанного КР в порошках микроалмазов открывает возможность наблюдения в них низкопорогового вынужденного КР при возбуждении импульсными лазерами [27].

Установлено, что при определенных размерах микрокристаллов в наблюдаемых спектрах присутствуют полосы КР второго порядка, интерпретированные как проявление связанных состояний фононов (бифононов) с достаточно большой энергией связи. Возбуждение связанных состояний фононов оказывается возможным благодаря возрастанию плотности двухфононных состояний из-за многократных отражений соответствующих волн от границ микрорезонаторов. Таким образом, использование алмазных микрорезонаторов с заданными размерами приводит к существенной модификации оптических и акустических свойств кристаллов алмаза и представляется перспективным для наблюдения различных нелинейно-оптических явлений: вынужденного КР [27], нелинейной рефракции, двухфотонно-возбуждаемой люминесценции [28] и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (гранты № 16-08-00618, 16-02-00488, 18-02-00181, 18-32-00259) и China Scholarship Council.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robertson R., Fox J.J.* // Nature. 1930. V. 125. P. 704.
2. *Krishnan R.S.* // Proc. Indian Acad. Sci. A. 1947. V. 26. P. 399.
3. *Krishnamurt D.* // Proc. Indian Acad. Sci. A. 1954. V. 40. P. 211.
4. *Smith H.M.J.* // Royal Society. 1947. V. 248. P. 105.
5. *Dolling G., Cowley R.A.* // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. P. 463.
6. *Solin S.A., Ramdas A.K.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 1687.
7. *Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M. et al.* // Nature. 1955. V. 176. P. 51.
8. *Knight D.S., White W.B.* // J. Mater. Res. 1989. V. 4. P. 385.
9. *Zaitsev A.M.* // Optical Properties of Diamond. A Data Handbook. Berlin: Springer, 2001. P. 19.
10. *Windl W., Pavone P., Karch K. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 3164.
11. *Yoshikawa M., Mori Y., Maegawa M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 3114.
12. *Аргунов К.П., Горелик В.С., Резник Б.И. и др.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1991. № 9. С. 21.
13. *Palnichenko A.V., Jonasi A.M., Charlier J.C. et al.* // Nature. 1999. V. 402. P. 162.
14. *Nasdala L., Steger S., Reissner C.* // Lithos. 2016. V. 265. P. 317.
15. *Углов В.В., Шиманский В.И., Русальский Д.П. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2008. Т. 75. С. 524.
16. *Тареева М.В., Антонов В.А., Попов В.П. и др.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2017. № 7. С. 40.
17. *Lee K.C., Sussman B.J., Sprague M.R. et al.* // Nature Photonics. 2011. V. 6. P. 11.
18. *May P.W., Smith J.A., Rosser K.N.* // Diamond Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 199.
19. *Donato M.G., Faggio G., Marinelli M. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 20. P. 133.
20. *Васильев Н.С., Горелик В.С.* // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2011. № 9. С. 15.
21. *Klein C.A., Hartnett T.M., Robinson C.J.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 12854.
22. *Горелик В.С., Головина Т.Г., Константинова А.Ф.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 265.
23. *Agranovich V.M., Dubovsky O.A.* // Int. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 5. P. 93.
24. *Gorelik V.S., Maximov O.P., Mitin G.G. et al.* // Solid State Commun. 1977. V. 21. P. 615.
25. *Митин Г.Г., Горелик В.С., Кулевский Л.А. и др.* // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 1757.
26. *Агранович В.Ж., Лалов И.И.* // Успехи физ. наук. 1985. Т. 146. С. 267.
27. *Lux O., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P. et al.* // Laser Phys. Lett. 2014. V. 11. P. 1.
28. *Миков С.Н., Иго А.В., Горелик В.С.* // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 1110.