

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦАХ АЛМАЗА

Л.П. Авакянц, В.С. Горелик, А.Д. Ефимов, Б.И. Резник, Ю.М. Ротнер

Проведены экспериментальное исследование и теоретический анализ особенностей комбинационного рассеяния света в микрочастицах синтетических алмазов.

При уменьшении размеров кристаллов в спектрах комбинационного рассеяния света (КР) следует ожидать изменения характеристик фундаментальных линий вследствие проявления дефектов структуры вблизи поверхности, наличия дополнительных напряжений в гетерогенных системах, а также в связи с изменением граничных условий для волновых процессов в кристаллической решетке ограниченных размеров. Такого рода эффекты ранее изучались [1] для микрокристаллических порошков фосфида галлия, в спектрах КР которого при низких температурах была выявлена дополнительная линия, обусловленная поверхностными оптическими колебаниями. В эпитаксиальных кристаллических пленках кремния на различных подложках наблюдалось [2] изменение частоты линий КР фундаментального колебания за счет возникающих напряжений сжатия или растяжения из-за несоответствия параметров решетки кремния и подложки. В работах [3, 4] исследовались изменения формы линий КР, их уширения и сдвига частоты для микрочастиц кремния и арсенида галлия различной конфигурации и размеров.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния размеров синтетических алмазов на характеристики спектров комбинационного рассеяния света в области частоты фундаментального колебания $\nu = 1332 \text{ см}^{-1}$.

Спектры КР были получены в геометрии "на отражение" при возбуждении линией аргонового лазера $\lambda = 4880 \text{ \AA}$. Образцы представляли собой порошки мелкодисперсных частиц алмаза со средними размерами 50, 10, 5, 1 и $\leq 0,1$ мкм. Анализ спектров КР проводился на автоматизированном спектрометре ДФС-12/5/. При фокусировании сферической линзой с $f = 10 \text{ см}$ возбуждающего излучения на образец, начиная с мощности генерации около 5 мВт, наблюдалось видоизменение формы контура линии КР: при увеличении мощности возникало асимметричное крыло с несколькими максимумами со стороны более низких частот ($\nu < 1332 \text{ см}^{-1}$). Такой результат был интерпретирован как следствие неравномерного нагрева алмазного порошка в результате поглощения возбуждающего излучения (при нагревании кристаллов алмаза частота линии КР уменьшается из-за возрастания расстояний между ближайшими соседями в кристаллической решетке и увеличения ангармоничности колебания). В связи с этим фокусировка возбуждающего излучения на исследуемый образец проводилась цилиндрической линзой ($f = 10 \text{ см}$). В этих условиях существенных изменений вида спектра при увеличении мощности возбуждающего излучения до 100 мВт не наблюдалось.

На рис. 1 показаны спектры КР исследованных алмазных порошков при различных значениях размера микрокристаллов d . Обработка линий КР проводилась путем аппроксимации наблюдаемого контура лоренцианом. Методом наименьших квадратов оптимизировались положение линии КР, ее ширина и параметры фона; результирующие ошибки эксперимента и последующей обработки составляли $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Как видно из приведенного рисунка, для фракций с размерами зерен $50 > d > 1$ мкм существенных изменений формы контура КР, положения максимума и ширины линий КР с изменением размеров частиц не происходит. Анализ разностных спектров КР по известной методике [5] также не выявил сдвига частоты для обсуждаемых линий КР по отношению к эталонному образцу алмаза; точность измерений в этом случае составила $0,2 \text{ см}^{-1}$. В то же время следует отметить, что с уменьшением размеров зерен наблюдалось существенное уменьшение интенсивности КР. Такой факт можно объяснить уменьшением доли вещества, дающего вклад в КР, при уменьшении размеров кристаллов вследствие уменьшения глубины проникновения возбуждающего излучения в мелкодисперсный порошок.

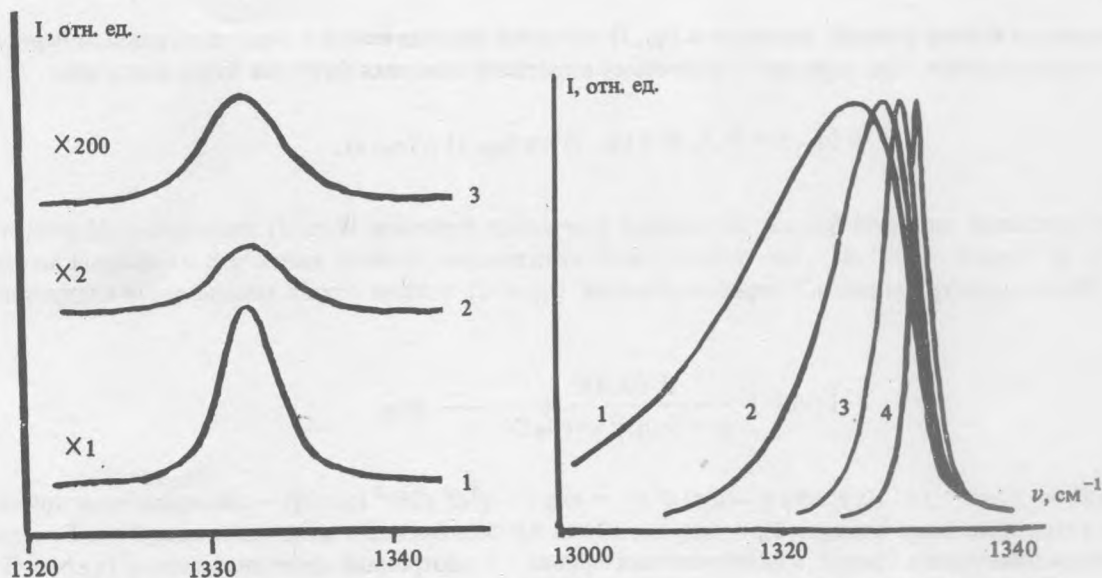


Рис. 1. Вид спектров КР алмазов для эталонного образца (1) и микрочастицы диаметром 1 мкм (2) и 0,1 мкм (3).

Рис. 2. Нормированные по максимуму интенсивности контуры линии КР микрочастиц алмаза диаметром 40 Å (1); 60 Å (2); 100 Å (3) и исходного монокристалла (4).

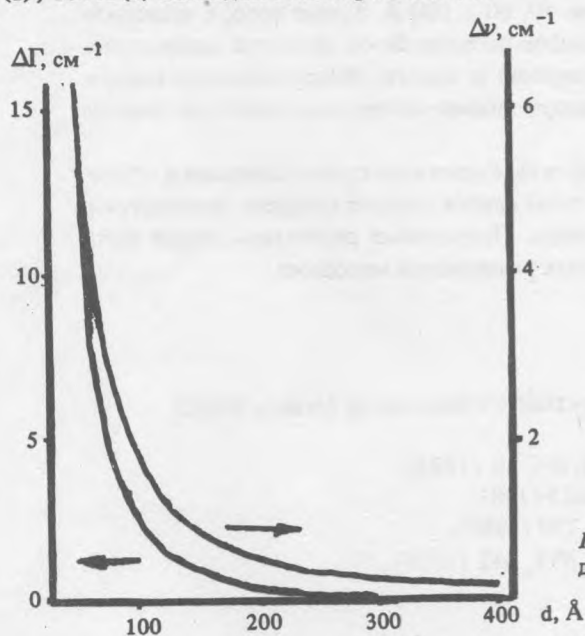


Рис. 3. Зависимость уширения $\Delta\Gamma$ и сдвига $\Delta\nu$ линии КР алмаза от диаметра d микрочастиц.

Существенные изменения вида спектра КР наблюдаются лишь для ультрадисперсного порошка алмаза с $d \leq 0,1$ мкм. В этом случае наблюдается увеличение ширины линии КР от $2,0 \text{ см}^{-1}$ (для микронных частиц алмаза) до $28 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ и сдвиг частоты линии КР от $1332,0$ до $1329 \pm 1 \text{ см}^{-1}$.

Для анализа полученных результатов был проделан расчет сдвигов частоты и уширений линии КР в зависимости от размеров частиц алмаза на основе теории, развитой в [4].

Волновая функция фонона в бесконечном кристалле имеет вид:

$$\phi(q_0, r) = u(q_0, r) \exp(-iq_0 r),$$

где q_0 — волновой вектор фонона; функция $u(q_0, r)$ является периодической с периодом, равным периоду кристаллической решетки. При переходе к конечному кристаллу волновая функция будет иметь вид:

$$\psi(q_0, r) = W(r, d) \phi(q_0, r) = u(q_0, r) \psi'(q_0, r).$$

Для микрокристаллов шаровой формы диаметром d весовую функцию $W(r, d)$ аналогично [4] выберем в виде $W(r, d) = \exp(-8\pi r^2/d^2)$, что соответствует практически нулевой амплитуде на границе микрокристалла. Форма контура линии КР первого порядка ($q_0 = 0$) в этом случае записывается следующим образом:

$$I(\nu) \sim \int \frac{|C(0, q)|^2}{[\nu - \nu(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3 q, \quad (1)$$

где $|C(0, q)|^2 = |(2\pi)^{-3} \int \psi'(0, r) \exp(-iqr) d^3 r|^2 \sim \exp(-q^2 d^2 / 16\pi^2)$; $\nu(q)$ — дисперсионная кривая оптической ветви кристалла алмаза; Γ_0 — ширина линии КР бесконечного монокристалла. Зона Бриллюэна была аппроксимирована сферой, а дисперсионная кривая — изотропной функцией вида $\nu^2(q) = \nu_0^2/2 + (\nu_0^2/2) [(1 - \nu_c^2/\nu_0^2)^2 + \nu_c^4/\nu_0^4 + 2\nu_c^2(1 - \nu_c^2/\nu_0^2) \cos(qa)]^{1/2}$, где a — постоянная решетки кристалла, ν_0 и ν_c — значения частоты фонона соответственно в центре и на краю зоны Бриллюэна. С учетом того, что постоянная решетки алмаза $d = 3,56 \text{ \AA}$, $\nu_0 = 1332,0 \text{ см}^{-1}$, $\nu_c = 1179 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_0 = 1,65 \text{ см}^{-1} / 6$, нами были рассчитаны по формуле (1) контуры линий КР микрокристаллов алмазов для нескольких значений d . На рис. 2 показаны рассчитанные контуры линии КР для диаметров 40, 60 и 100 \AA . Кроме того, с помощью выражения (1) были получены зависимости уширений $\Delta\Gamma$ и сдвигов частоты $\Delta\nu$ от диаметра микрокристалла алмаза d (рис. 3). Как видно из рисунка, реальные уширения и сдвиги обнаруживаются только для частиц диаметром $d \lesssim 200 \text{ \AA}$. Такой факт согласуется с полученными экспериментальными результатами, приведенными на рис. 1.

Таким образом, в данной работе показано, что размерные эффекты становятся существенными в спектрах КР только для ультрадисперсных алмазов ($d \lesssim 200 \text{ \AA}$). В этом случае следует ожидать асимметрии контура линии КР, а также уширения и сдвига частоты этой линии. Полученные результаты могут быть использованы для анализа дисперсности частиц алмазов, полученных различными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик В. С., Дивак В. Б., Сушинский М. М. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 29 (1983).
2. Горелик В. С. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 6, 18 (1984).
3. Richter H., Wang Z. P., Ley L. Solid State Commun., 39, 625 (1981).
4. Campbell I. H., Fauchet P. M. Solid State Commun., 58, 739 (1986).
5. Авакянц Л. П., Китов И. А., Червяков А. В. ПТЭ, № 2, 145 (1988).
6. Solin S. A., Ramdas A. K. Phys. Rev., B1, 1687 (1970).

Поступила в редакцию 17 января 1990 г.