

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ВТОРОГО ПОРЯДКА В АЛМАЗЕ

В. С. Горелик, М. М. Сушинский

Вследствие сравнительно простой структуры алмаза исследование динамики его кристаллической решетки проводилось во многих работах. Для этого кристалла оказалось возможным провести довольно точные расчеты колебательного спектра^{1,2}.

Экспериментальные исследования были выполнены методами медленных нейтронов³ и инфракрасной спектроскопии⁴. Известны также работы⁵⁻⁷, использовавшие метод комбинационного рассеяния (КР); однако вплоть до последнего времени проведение таких исследований было сильно затруднено вследствие отсутствия достаточно мощных источников возбуждающего излучения.

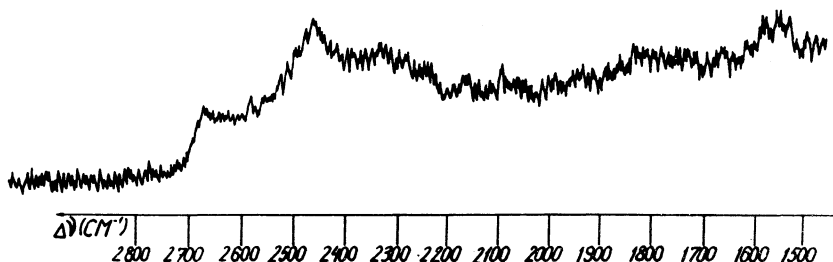
Настоящая работа была предпринята с целью получения новых данных о спектре КР алмаза и сравнения теории^{1,7-9} с экспериментом.

Возбуждение КР осуществлялось аргоновым лазером с мощностью генерации 3+5 вт. В качестве возбуждающей использовалась линия $\lambda = 4880 \text{ \AA}$. Регистрация спектров КР проводилась на спектрометре ДФС-12 с применением ранее описанной методики¹⁰.

Исследуемые образцы представляли собой естественные алмазы с сошлифованными перпендикулярно направлению $[111]$ плоскопараллельными гранями; толщина таких пластинок составляла 1,5 мм.

Кристаллы для исследования были выбраны из довольно большого числа образцов. Отбирались кристал-

лы с минимальным фоном люминесценции в исследуемой области спектра. При наличии люминесценции, как указывается в работе¹¹, возможно отклонение структуры кристалла от кубической; кроме того, при этом сильно затрудняются измерения истинного распределения интенсивности в спектре второго порядка.



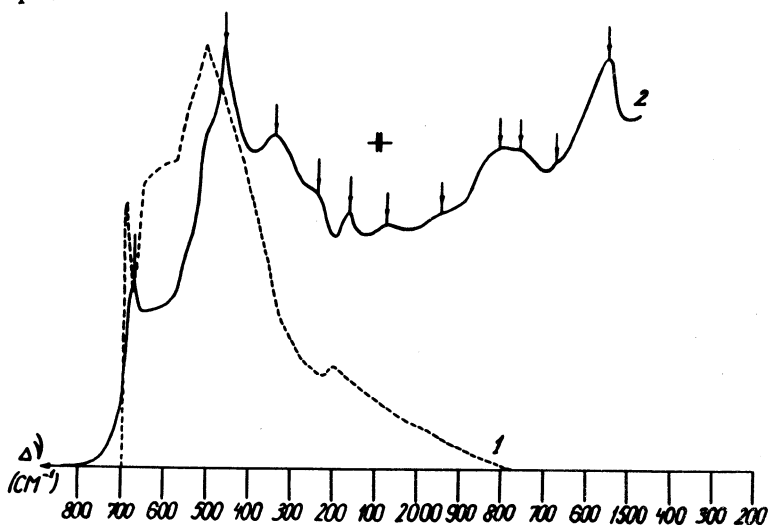
Р и с. 1. Спектрограмма комбинационного рассеяния света второго порядка в алмазе.

Следует отметить, что хотя мощность генерации лазера была велика, наблюдаемый спектр второго порядка оказался довольно слабым вследствие небольшой толщины исследуемых монокристаллов. Для исключения случайных искажений регистрируемого спектра обработка экспериментальных данных была проведена на большом числе однотипных спектрограмм. Пример одной из полученных спектрограмм для области $1500\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ приведен на рис. 1.

Как и в случае исследуемого нами ранее спектра α -серы¹², спектр КР второго порядка алмаза состоит из ряда широких максимумов, частично перекрывающихся друг с другом и наложенных на непрерывный слабо изменяющийся фон; ширины максимумов составляют $50 + 100 \text{ см}^{-1}$; по-видимому, это отражает характер изменения дисперсионных ветвей при движении от центра к границам зоны Бриллюэна.

Наблюдаемый спектр (рис. 1) резко обрывается после 2870 см^{-1} ; небольшой непрерывный фон, существ-

вующий при больших частотах, не изменяется по величине и, по-видимому, создается небольшой долей возбуждающего излучения, рассеянного в монохроматоре.



Р и с. 2. 1 – кривая распределения интенсивности КР второго порядка, рассчитанная в работе¹; 2 – экспериментальная кривая. Обе кривые приведены к одному масштабу.

Для получения распределения интенсивности в спектре КР из экспериментально наблюдаемого распределения вычиталась величина постоянного фона с учетом спектральной чувствительности прибора^{*}). Полученная кривая представлена на рис. 2 (кривая 2).

^{*}) Следует отметить, что вблизи линии первого порядка ($\Delta\nu = 1333 \text{ см}^{-1}$) экспериментальная кривая может отличаться от истинного распределения интенсивности вследствие искажающего влияния крыла линии первого порядка и близлежащей линии генерации $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ (соответствует частоте 1057 см^{-1}).

Таблица

№	$\Delta\nu$, см ⁻¹ (эксперимент по КР)	$\Delta\nu$, см ⁻¹ (расчет с использо- ванием данных по нейтронам ³)	Отнесение (обозначения взяты из ра- боты ³)
1	1546	1587	$L_1 + L_3$
2	1675	1614	$2X_3$
3	1760	1762	$L'_3 + L_3$
4	1810	1836	$2W_3$
5	1945	1986	$2W_1$
6	2075	2037	$\Sigma_3^0 + \Sigma_3^A$
7	2165	2165	$W_2 + W_1$
8	2240	2256	$X_1 + X_4$
9	2350	2368	$2X_1$
10	2464	2462	$2\Sigma_1^0$
11	2668	2666	$2\Gamma_{25}(\Gamma_{2g})$

Измеренная интенсивность наибольшего максимума ($\Delta\nu = 2464$ см⁻¹) составила $4,1 \cdot 10^{-3}$ от максимума интенсивности линии первого порядка (по данным¹⁰ сечение КР для линии первого порядка $\Delta\nu = 1333$ см⁻¹ составляет $1 \cdot 10^{-29}$ см² стер⁻¹).

На рис. 2 представлена также функция плотности двухфотонных состояний (кривая 1), рассчитанная в работе¹ на основе простейших моделей динамики кристаллической решетки алмаза. Согласно общей теории⁸, эта функция должна быть пропорциональна функции распределения интенсивности в спектре второго порядка. Как видно из рис. 2, наблюдаемая и теоретическая кривые значительно отличаются. В частности, на эксперимен-

тальной кривой обнаруживается много дополнительных максимумов. Наблюдаемые максимумы на экспериментальной кривой могут быть объяснены на основе теории⁹ за счет большого вклада в интенсивность КР второго порядка фононов, соответствующих критическим точкам зоны Бриллюэна.

Как следует из вида полученных методом нейтронов³ дисперсионных кривых $\omega = \omega(k)$ алмаза, критическими точками являются точки Γ , L, X, W и точка на прямой $\Sigma(k/k_{\max} \approx 0,7)$. В таблице частоты всех наблюдаемых пиков интенсивности (рис. 2) сопоставлены с разрешенными правилами отбора обертонами или составными частотами фононов указанных точек зоны Бриллюэна. Как видно, наблюдается довольно хорошее согласие вычисленных и измеренных частот (ошибка в измерениях частот максимумов интенсивности в спектре второго порядка составляет $10 + 30 \text{ см}^{-1}$; соответствующий разброс данных, полученных методом нейтронов, составляет $20 + 100 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, особенности спектра КР второго порядка удовлетворительно описываются общей теорией³, дополненной представлениями о критических точках⁹.

Интересно отметить, что колебания, соответствующие критическим точкам Γ , L, X совпадают с нормальными колебаниями суперячейки Рамана. Более подробно этот вопрос рассматривается в работе¹³.

Поступила в редакцию
28 сентября 1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. Н. М. Smith, Phil. Trans., A241, 105 (1948).
2. Н. Н. Сирота, Г. Д. Соколовский. Химическая связь в кристаллах, стр. 299, Изд. "Наука и техника", Минск, 1969 г.

3. J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling, R. Cowley. Phys. Rev., 158, 805 (1966).
4. R. Wehner, H. Borik, W. Kress, A. R. Godwin, S. D. Smith. Sol. State Commun., 2, 307 (1967).
5. P. S. Narayanan. Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A32, 1 (1950).
6. D. Krishnamurti. Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A40, 211 (1954).
7. C. V. Raman. Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A44, 99 (1956).
8. М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958 г.
9. R. London. Adv. Phys., 13, 423 (1964).
10. В. С. Горелик, М. М. Сушинский. ФТТ, 11, 3340 (1969); 12, 1475 (1970).
11. C. V. Raman, Jayaraman. Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A32, 65 (1950).
12. В. С. Горелик, Л. Т. Колдаева, М. М. Сушинский. ФТТ (в печати).
13. М. М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния в молекулах и кристаллах. Издательство "Наука", Москва, 1969 г.; В. С. Горелик, М. М. Сушинский. Успехи физ. наук, 98, 237 (1969).