

НАБЛЮДЕНИЕ АМОРФНОЙ ФАЗЫ УГЛЕРОДА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВЫШЕ 23 ГПа

А.Ф.Гончаров

Измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) первого и второго порядка и спектры пропускания образцов монокристаллического графита при давлениях до 38 ГПа. При $P \approx 23$ ГПа зарегистрирован переход в прозрачную фазу, спектры КРС которой аналогичны спектрам аморфного углерода ($a-C$). На основании анализа измерений спектров КРС второго порядка при $P < 23$ ГПа сделан вывод о деформации решетки графита, предшествующей переходу в аморфное состояние.

Фазовая диаграмма углерода в области высоких давлений и температур остается во многом невыясненной до настоящего времени главным образом из-за отсутствия надежных экспериментальных данных (см., например, ¹). До последнего времени считалось, что кристаллический графит превращается в гексагональный алмаз (лонсдейлит) при $P = 15-20$ ГПа ². Однако в работе ³ сообщается о наблюдении внутрислойной полосы КРС графита при $P > 20$ ГПа, при этом алмазная полоса КРС не регистрировалась.

В настоящей статье сообщается о первом наблюдении превращения кристаллического графита в аморфное состояние, регистрируемого по резкому изменению спектров КРС и спектров поглощения в видимой и ближней ИК областях спектра.

Для создания высоких давлений использовалась ячейка с алмазными наковальнями, конструкция которой обеспечивает сбор излучения в широком диапазоне ($\pm 20^\circ$) углов относительно оптической оси. Давление измерялось по спектральному положению R_1 -линии люминесценции рубинового датчика, помещенного рядом с образцом в отверстие металлической прокладки, находящейся между наковальнями ⁴. Средой, передающей давление, служил сжатый гелий, обеспечивающий близкие к гидростатическим условия внутри камеры высокого давления (см., например, ⁵). Исследования проводились на образцах высокоориентированного монокристаллического графита, полученного горячим прессованием из пиролитического графита. Начальные размеры образца составляли $35 \times 25 \times 5$ мкм.

Спектры КРС регистрировались тройным спектрометром с многоканальной регистрацией, собранным из самодельного двойного монохроматора-фильтра, спектрографа THR-1000 (Jobin Yvon) и оптического многоканального анализатора OSMA. Возбуждение спектров ($\lambda_i = 514,5$ нм) и сбор рассеянного излучения осуществлялись при помощи лазерного микроскопа, сконструированного на основе микроскопа Amplival (ГДР).

Спектры пропускания в диапазоне 0,4–0,9 эВ измерялись модернизированным фурье-спектрометром ФС-01, оснащенный ИК микроскопом и PbS-детектором. Спектры нормировались на пропускание камеры высокого давления без образца.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены спектры КРС при различных давлениях, соответствующие рассеянию в внутрислойной моде E_{2g} исходного графита. Начиная с $P \approx 6$ ГПа до $P = 22,6$ ГПа наблюдается постепенное уширение наблюдаемой полосы. При $P = 23,2$ ГПа происходит резкое уширение и изменение формы линии. Последующее увеличение давления приводит к дальнейшему постепенному уширению измеряемой полосы, причем положение ее максимума не изменяется. В точке $P = 23$ ГПа, характеризующейся изменением формы спектра КРС, происходит также драматическое изменение оптических свойств: первоначально непрозрачные образцы становятся прозрачными в ближней ИК области (коэффициент пропускания $\sim 0,5$), а визуальные наблюдения показали наличие темно-коричневой окраски. При увеличении давления до 26,1 ГПа образцы стали полностью прозрачными в ИК и видимой областях спектра.

Таким образом, в точке $P = 23$ ГПа происходит возникновение диэлектрической щели и резкое изменение спектров КРС (рис. 1). Форма спектра при $P > 23$ ГПа является характерной для рассеяния в аморфных веществах с отсутствием дальнего порядка. В этом случае

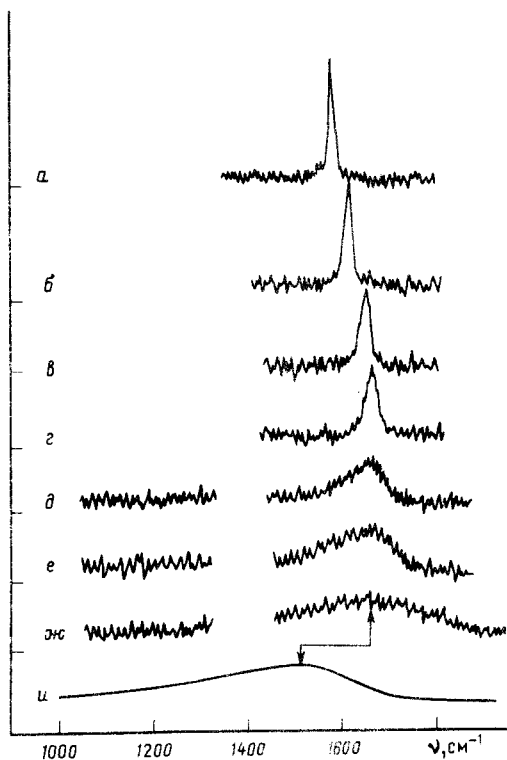


Рис. 1

Рис. 1. Эволюция спектров КРС монокристаллического графита: *а* – 0,01, *б* – 9,3, *в* – 19,9, *г* – 22,6, *д* – 23,2, *е* – 30,2, *ж* – 37,6 ГПа, *и* – спектр КРС *а-С* ^{6, 7}

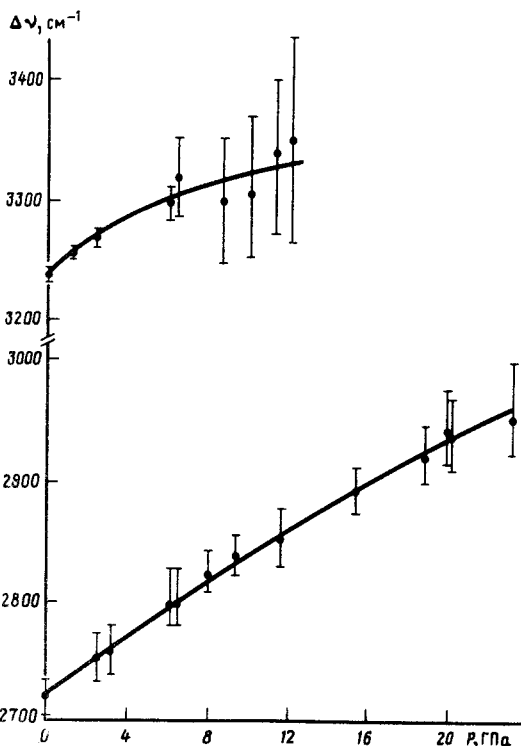


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость частот полос КРС второго порядка монокристаллического графита от давления. Большой разброс данных при высоких давлениях связан с уширением полос (см. текст)

из-за нарушения правил отбора по волновому вектору форма спектра отражает спектральную зависимость плотности фононных состояний (см., например, ⁶). Заметим, что наблюдаемый при наивысших давлениях спектр с учетом барического сдвига¹) соответствует спектрам аморфного углерода (рис. 1*и*), полученного ионной бомбардировкой графита или алмаза ⁶ и аморфных алмазоподобных пленок, полученных методами химического осаждения (см., например, ⁷). Интересно также отметить, что, как следует из сравнения спектров при 22,6 и 23,2 ГПа, максимум дисперсионной ветви внутрислоевых планарных колебаний расположен в центре зоны Бриллюэна, в то время как в графите при $P = 0$ смещен в направлениях [100] и [110] (см. ⁸). Для наблюдения динамики этой перестройки мы исследовали зависимости от давления спектров КРС второго порядка графита, представленных полосами 2720 см^{-1} (1) и 3240 см^{-1} (2), соответствующим обертонам соответственно минимума и максимума оптической ветви внутрислоевых планарных колебаний. Зависимости частот этих полос от давления приведены на рис. 2. Полоса 1 наблюдается во всем диапазоне существования кристаллической фазы, после чего сильно уширяется и становится ненаблюдаемой. Полоса 2 при $P > 6,1$ ГПа значительно уширяется и выше 12,2 ГПа становится не-

¹) Соответствующая оценка, выполненная на основании известных данных $d\nu/dP$ в графите ³ и алмазе ⁵, дает $\Delta\nu = (110-150) \text{ см}^{-1}$, что согласуется с экспериментом (рис. 1 *ж, и*).

гистрируемой. В рамках простейшей динамической модели, учитывающей только центральные взаимодействия между первыми и вторыми соседями, дисперсионное соотношение для исследуемой ветви имеет вид: $\omega^2 = [4k(1 - \cos 2qa) + 2f(1 + \cos qa)]/m$, где f и k – взаимодействия между первыми и вторыми соседями, соответственно. В случае $8k > f$ максимум дисперсионной ветви смещается из точки $q = 0$. Анализ экспериментальных данных на основании этой модели приводит к выводу об относительном ослаблении с давлением взаимодействий между вторыми соседями, что вероятно связано с постепенной гофрировкой плоских слоев атомов углерода, предшествующей образованию аморфного состояния.

Таким образом, графит, находящийся в поле устойчивости алмаза, претерпевает постепенную трансформацию структуры, приводящую при $P = 23$ ГПа к образованию аморфной фазы, родственной фазе a -C, возникающей при низких давлениях в результате неравновесных процессов.

Автор благодарит С.М.Стишова за интерес к работе и полезные обсуждения результатов, сотрудников Института спектроскопии АН СССР В.Н.Денисова, Б.Н.Маврина, В.Б.Подобедова за предоставленные чертежи предварительного монохроматора и полезные консультации, сотрудников ЦКБ УП АН СССР А.Висковатых, А.Челнокова, В.А.Вагина, А.А.Балашова за помощь и консультации по запуску, модернизации и эксплуатации фурье-спектрометра, а также М.А.Шейндлина за предоставленные образцы монокристаллического графита.

Литература

1. Гончаров А.Ф. УФН, 1987, 162, 317.
2. Bundy F.P., Kasper J.S. J. Chem. Phys., 1967, 46, 3437.
3. Гончаров А.Ф. и др. ЖЭТФ, 1989, 96, 670.
4. Mao H.K. et al. J. Chem. Phys., 1978, 49, 3276.
5. Александров И.В. и др. ЖЭТФ, 1987, 93, 680.
6. Бродский М.Х. Рассеяние света в твердых телах. Ред. М.Кардона, М.: Мир, 1979, с. 237.
7. Zhu W. et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1989, 7, 2315.
8. Nemanich R.J., Solin S.A. Phys. Rev. B, 1979, 20, 392.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 февраля 1990 г.