

Особенности резонансного комбинационного рассеяния света в ультратвердом аморфном углероде

М. Ю. Попов⁺¹⁾, Ф. С. Хоробрых^{*×}, С. А. Климин[°], Д. А. Овсянников[▽]

⁺ Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, 117342 Москва, Россия

[×] Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

[°] Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

[▽] Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

“Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов”

Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, 108840 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 сентября 2024 г.

После переработки 17 сентября 2024 г.

Принята к публикации 17 сентября 2024 г.

В работе исследованы резонансные явления комбинационного рассеяния света в углеродных нанокластерах, образованных sp^3 связями. Мы синтезировали такие структуры из фуллерита C_{60} под давлением 20–25 ГПа при комнатной температуре (1) и при нагреве до 1400 К (2). Наблюдается два типа резонанса комбинационного рассеяния света. Первый тип связан с резонансным усилением спектров комбинационного рассеяния света вблизи края поглощения и для полученных образцов наблюдался при возбуждении лазерным излучением на длинах волн 1064 нм (1) и 532 нм (2). В таких спектрах проявляются высокочастотные моды sp^3 всех нанокластеров от 1388 до 1640 $см^{-1}$. Второй тип резонанса проявляется в активации одной из мод в диапазоне 1388–1640 $см^{-1}$ спектра комбинаторного рассеяния света в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Частота активной моды линейно зависит от длины волны возбуждающего излучения. Методом пьезоспектроскопии показано, что при более коротковолновом возбуждении в процессах комбинационного рассеяния света участвуют кластеры с большим модулем объемного сжатия.

DOI: 10.31857/S0370274X24100199, EDN: FYЮЕМ

Введение. В условиях высоких давлений и температур фуллерит трансформируется в ультратвердые аморфные структуры на основе кластеров, образованных sp^3 связями [1–5]. Графит, стеклогуглерод, онионы, нанотрубки и т.д. при комнатной температуре также преобразуются в аморфные структуры с sp^3 связями при давлении ~ 15 –50 ГПа [6–8], однако, в отличие от фуллерита, после снятия давления они частично или полностью переходят в аморфные структуры, образованные в основном sp^2 связями.

Характерной особенностью спектров комбинационного рассеяния света (КРС) аморфных sp^3 связанных углеродных нанокластеров является наличие так называемой “дисперсной” линии около 1550 $см^{-1}$. Ее положение (1485–1640 $см^{-1}$) линейно зависит от длины волны возбуждающего излучения (соответственно 785–257 нм). Полуширина составляет около 250 $см^{-1}$ [1]. На основе экспериментальных исследо-

ваний и моделирования показано, что объемные модули упругости таких кластеров варьируются от 560 до 730 ГПа. Это обусловлено конфигурацией кластеров, образованных атомами углерода с 3 и 4 ковалентными sp^3 связями [1, 9]. В данном случае под sp^3 связью подразумевается отсутствие π электронов, несмотря на наличие атомов углерода, связанных только с тремя соседями.

Природа наблюдаемой “дисперсной” зависимости линии около 1550 $см^{-1}$ sp^3 углеродных нанокластеров до конца не ясна и не может быть объяснена известными случаями резонансов КРС при возбуждении фотонами с энергиями, близкими к критическим точкам межзонных переходов [10]. В частности, это может быть энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости. Подобный резонанс при длине волны возбуждающего излучения 1064 нм наблюдался для образца, полученного из фуллерита под давлением 25 ГПа с приложением сдвиговых деформаций под нагрузкой (образец про-

¹⁾e-mail: mikhail.yu.popov@mail.ru

зрачен в ближней инфракрасной (ИК) области). В этом случае все возможные положения “дисперсной” линии присутствуют в спектре [1]. Нагрев образца фуллерита при давлении 20–27 ГПа до температур 1200–1300 К приводит к формированию углеродного материала, образованного sp^3 связями, с энергетической щелью 1.85–2.79 эВ [2]. Следовательно, варьируя условия получения sp^3 кластерных структур из фуллерита, можно менять величину щели и, соответственно, длину волны, при которой можно наблюдать резонансные спектры. В настоящей работе мы сообщаем о реализации такого подхода к наблюдению особенностей резонансных спектров sp^3 углеродных нанокластеров. Это дало возможность зарегистрировать суммарный вклад в спектр КРС всех возможных положений “дисперсной” линии для разных образцов и показать, что “дисперсная” зависимость линии около 1550 см^{-1} обусловлена селективным возбуждением спектров КРС sp^3 углеродных нанокластеров в зависимости от значения силовых констант кластера.

Методика эксперимента. В условиях гидростатического нагружения образец C_{60} остается непрозрачным до давления 25 ГПа. Инициализация процесса фазового перехода при давлении 18 ГПа, приводящего к образованию ультратвердого состояния, делает образец прозрачным под давлением [1]. Инициализация может осуществляться либо за счет приложения сдвиговых деформаций, либо нагрева [1, 2]. Непрозрачность позволяет нагреть образец C_{60} при давлении 20–25 ГПа с помощью лазерного излучения напрямую, без абсорбера излучения. В работе мы использовали оба метода активации трансформации фуллерита под давлением 20–25 ГПа: (1) сдвиг под давлением с использованием сдвиговой камеры с алмазными наковальнями (СКАН) [11] и (2) лазерный нагрев [12] до температуры $1400 \pm 100\text{ К}$.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Слева представлена схема сдвига под давлением (1). Диаметр рабочих площадок наковален – 300 мкм, диаметр образца – 100 мкм. Образец нагружался в вольфрамовой каскетке в контакте с наковальнями. Давление в образце контролировалось методом пьезоспектроскопии [1, 11]. При достижении давления в образце 20–25 ГПа к образцу прикладывалась сдвиговая деформация за счет поворота одной из наковален на угол 35° вокруг ее оси симметрии [11]. Справа представлена схема нагружения образца в случае лазерного нагрева (2). Диаметр рабочих площадок наковален – 400 мкм. Образец помещался в отверстие в гasketке диаметром 130 мкм в окружении NaCl, который является тепло-

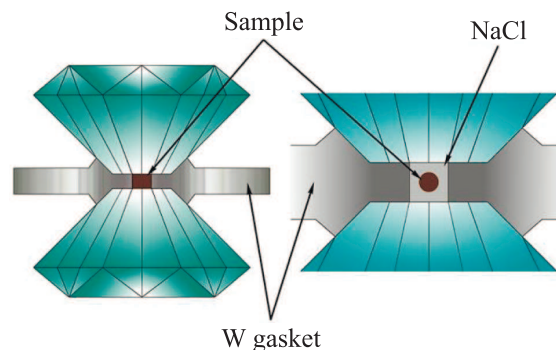


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема эксперимента. Слева – сдвиг под давлением (1); справа – схема нагружения образца в случае лазерного нагрева (2) (детали в тексте)

изолирующим слоем между нагреваемым образцом и наковальной.

Спектры регистрировали с помощью микроскопа КРС Renishaw inVia (Renishaw plc, New Mills, Wotton-under-Edge, Gloucestershire, United Kingdom) и фурье-спектрометра КРС “RFS 100/s” (Bruker, Germany), возбуждение 1064 нм (Nd:YAG). В случае Renishaw inVia спектры возбуждались непрерывным лазерным излучением на длинах волн 532 и 405 нм. Регистрация осуществлялась по конфокальной схеме, использовался объектив Olympus LMPlan 50x, входная щель прибора составляла 20 мкм. Спектральное разрешение прибора 1 см^{-1} . Лазерное излучение фокусировалось в пятно на образце 1.5 мкм. Мощность излучения при регистрации спектров образцов под давлением в СКАН составляла 5 мВт, после извлечения образца – 1 мВт. Мощность излучения подбиралась таким образом, чтобы не было смещения линии КРС в низкочастотную область, обусловленного нагревом, или трансформации образца под воздействием лазерного излучения [13]. Подбор мощности начинался со значения 0.1 мВт. В любом случае максимальная плотность мощности, используемая для возбуждения спектров КРС, в ~ 100 раз ниже плотности, при которой в работе осуществлялся нагрев образца до 1400 К.

Время накопления одного цикла составляло от 5 до 10 мин, каждый спектр усреднялся по 3–5 циклам. Фон в приведенных в статье спектрах вычтен. Спектры с каждого образца снимались в 9 точках, равномерно распределенных по поверхности, в автоматическом режиме. На рисунках 2 и 3 приведены типичные спектры. Среднеквадратичное отклонение положения “дисперсной” линии по 9 точкам составляет 5 см^{-1} .

В случае RFS 100 мощность, исключаяющая перегрев, подбиралась таким же образом, как описано

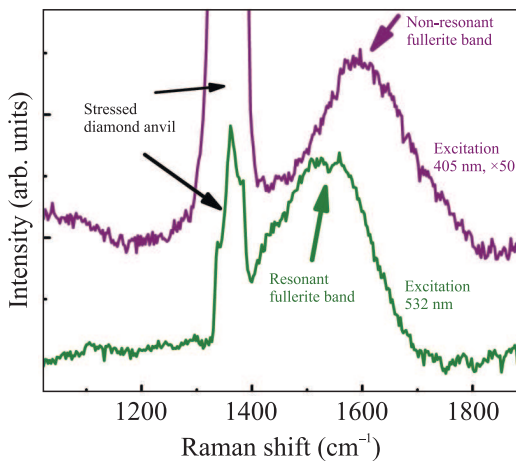


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры, снятые из одной и той же области образца фуллерита под давлением 24 ГПа после нагрева. Длины волн возбуждающего излучения 405 и 532 нм. Для удобства представления результатов интенсивность спектра, полученного при возбуждении на 405 нм, увеличена в 50 раз. Средне-квадратичное отклонение положений линий фуллерита 5 см^{-1}

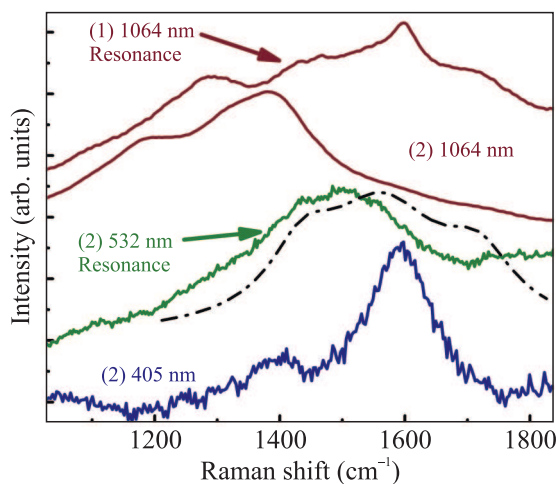


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры КРС образцов фуллерита (1) и (2). Длины волн возбуждающего излучения 405, 532 и 1064 нм. Огибающая всех возможных положений “дисперсной” линии [1] выделена пунктиром. Резонансные спектры помечены стрелками. Средне-квадратичное отклонение положений линий – 5 см^{-1}

выше. Мощность излучения на образце составляла 200 и 100 мВт для образцов (1) и (2) соответственно. За счет того, что лазерное излучение было сфокусировано в пятно 500 мкм, плотность мощности была ниже, чем при измерении на Renishaw. Время накопления спектров с разрешением 5 см^{-1} составляло 12 и 1 ч, соответственно. Разница во времени накопления обусловлена разной прозрачностью образцов.

Результаты экспериментов и обсуждение.

После нагрева интенсивность спектра КРС образца фуллерита увеличилась в 50 раз при возбуждении на длине волны 532 нм и существенно не изменилась при возбуждении на 405 нм. Оценка изменения интенсивности спектров произведена относительно интенсивности спектра КРС напряженной вершины алмазной наковальни, который, в частности, зависит от величины напряжений в наковальне и от конфокальности микроскопа [14]. Последние два параметра после нагрева не изменились.

На рисунке 2 приведены спектры, снятые из одной и той же области образца под давлением 24 ГПа после нагрева. Для удобства представления интенсивность спектра, полученного при возбуждении на 405 нм, увеличена в 50 раз. При этом интенсивность полосы кластеров фуллерита при возбуждении на 405 нм в 50 раз меньше интенсивности спектра КРС напряженной вершины алмазной наковальни, а в случае возбуждения на 532 нм эти интенсивности близки.

Спектр КРС напряженной вершины алмазной наковальни состоит из синглетной моды алмаза, смещение которой ($1387 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ при давлении 24 ГПа) пропорционально нормальному напряжению на площадке наковальни (давление в образце) и дуплетной моды, которая на спектре рис. 2 сливается со спектром КРС слабо напряженной части алмазной наковальни [14]. Полуширина линии ненапряженной наковальни меньше 3 см^{-1} .

Наблюдаемое увеличение интенсивности спектров КРС, скорее всего, связано с тем, что в результате нагрева меняется длина волны возбуждающего излучения, при которой наблюдается резонансный эффект [10], с 1064 нм [1] на 532 нм.

Для детального сравнения резонансных спектров был получен образец фуллерита при давлении 20–25 ГПа методом инициализации фазового перехода сдвигом при комнатной температуре. Как отмечалось ранее, после снятия давления образец прозрачен в красной области – ближнем ИК диапазоне. При инициализации фазового перехода сдвигом при комнатной температуре резонанс наблюдается при возбуждении на длине волны 1064 нм, как мы отмечали ранее [1]. В случае нагрева резонансный эффект на длине волны 1064 нм не наблюдается (рис. 3).

В спектре КРС образца (2) после нагрева преобладает пик на 1388 см^{-1} , плечо около $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ и пик около $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ (возбуждение 1064 нм). Пики 1200 и 1300 см^{-1} присутствуют также и в резонансных спектрах (рис. 3). Они не относятся к возможным положениям “дисперсных” мод от 1485 см^{-1}

до 1640 см^{-1} [1], которые также активны в резонансных спектрах. В случае резонансного спектра образца (1) при возбуждении на 1064 нм наблюдается линия 1600 см^{-1} , которая отсутствует в образце (2) после нагрева.

В работе [1] приведена зависимость положения “дисперсного” пика от длины волны возбуждающего излучения. На зависимости отсутствовало положение линии при возбуждении на 1064 нм , поскольку при резонансе активны все “дисперсные” моды. Поскольку в нашем эксперименте для образца (2) после нагрева резонанс при возбуждении на 1064 нм отсутствует, мы дополнили эту зависимость недостающим значением 1388 см^{-1} (рис. 4). Примечательно, что это значение легло на линейную зависимость “дисперсной” моды от длины волны возбуждающего излучения в экспериментально исследованном диапазоне от 257 до 1064 нм .

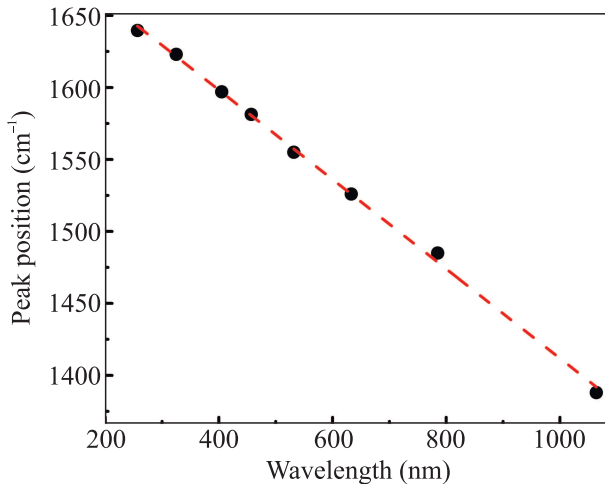


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость положения “дисперсного” пика от длины волны возбуждающего излучения

В нашей работе резонансное усиление спектра образца КРС после нагрева наблюдается при возбуждении на длине волны 532 нм как под давлением (рис. 2), так и после разгрузки (рис. 3). В последнем случае спектр смещен на $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область относительно приведенной в работе [1] огибающей всех возможных положений “дисперсной” линии для образца, полученного при комнатной температуре. На рисунке 3 эта огибающая выделена пунктиром. Такое смещение может свидетельствовать об уменьшении силовых констант и модуля объемного сжатия в образце (2) после нагрева.

Модуль объемного сжатия образца фуллерита после нагрева может быть оценен методом пьезоспек-

троскопии по зависимости линии КРС от давления [1, 11, 15]:

$$B_0 = \gamma_i \omega_0 \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial P} \right)^{-1}, \quad (1)$$

Здесь γ_i – параметр Грюнайзена для квазигармонической моды частоты ω_i (ω_0 соответствует частоте при нулевом давлении, B_0 – модуль объемного сжатия). В общем случае $\gamma_1 \approx 1$ для ковалентно связанных полупроводников IV группы [15]. Модуль объемного сжатия по оценке из выражения (1) $B_0 = 560 \text{ ГПа}$, что ниже $B_0 = 644 \text{ ГПа}$ для образца, полученного при комнатной температуре [11]. Во всех рассмотренных случаях длина волны возбуждающего излучения была 405 нм .

Смещение резонансного спектра при возбуждении на 532 нм на $\sim 70 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область относительно огибающей всех возможных положений “дисперсной” линии для образца, полученного при комнатной температуре, коррелирует с уменьшением модуля объемного сжатия образца (2) после нагрева до 560 ГПа (644 ГПа при комнатной температуре [11]). Действительно, силовые константы можно оценить по модам КРС из соотношения $\omega^2 \sim k/m$ (динамика решетки), где k – силовая константа, m – приведенная масса, а $B_0 \sim k$ и смещение резонансного спектра на 70 см^{-1} в низкочастотную часть спектра должно соответствовать уменьшению силовых констант/модуля на $\sim 10 \%$ (в эксперименте 15%).

Таким образом, нагрев образца фуллерита под давлением $20\text{--}25 \text{ ГПа}$ приводит к смещению резонансного КРС в коротковолновую область, что сопровождается уменьшением силовых констант и модуля объемного сжатия. Вдали от резонансного КРС при более коротковолновом возбуждении в процессах КРС участвуют углеродные нанокластеры, образованных sp^3 связями с большим модулем объемного сжатия, чем объясняется зависимость положения “дисперсного” пика от длины волны возбуждающего излучения.

Финансирование работы. Исследования поддержаны грантом Российского научного фонда (проект # 20-12-00097, <https://rscf.ru/project/20-12-00097/>).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. F. Khorobrykh, S. Klimin, B. Kulnitskiy, F. N. Jalolov, A. Kvashnin, A. Eliseev, A. Kirichenko, V. Prenas, V. Denisov, N. Mel'nik, P. Sorokin, and M. Popov, Carbon **214**, 118314 (2023).
2. Y. Shang, Z. Liu, J. Dong et al. (Collaboration), Nature **599**, 599 (2021).

3. H. Tang, X. Yuan, Y. Cheng, H. Fei, F. Liu, T. Liang, Z. Zeng, T. Ishii, M.-S. Wang, T. Katsura, H. Sheng, and H. Gou, *Nature* **599**, 605 (2021).
4. B. Sundqvist, *Phys. Rep.* **909**, 1 (2021).
5. Y. Shang, M. Yao, Z. Liuet et al. (Collaboration), *Nat. Commun.* **14**, 7860 (2023).
6. Y. Lin, L. Zhang, H.-k. Mao, P. Chow, Y. Xiao, M. Baldini, J. Shu, and W.L. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 175504 (2011).
7. M. Yao, X. Fan, W. Zhang, Y. Bao, R. Liu, B. Sundqvist, and B. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 101901 (2017).
8. T.B. Shiell, C. deTomas, D.G. McCulloch, D.R. McKenzie, A. Basu, I. Suarez-Martinez, N.A. Marks, R. Boehler, B. Haberl, and J.E. Bradby, *Phys. Rev. B* **99**, 024114 (2019).
9. M. Popov, F. Khorobrykh, S. Klimin, V. Churkin, D. Ovsyannikov, and A. Kvashnin, *Nanomaterials* **13**, 696 (2023).
10. M. Cardona, *Resonance Phenomena*, in: M. Cardona and G. Guntherodt (editors), *Light Scattering in Solids II*, Springer-Verlag, Berlin (1982), p. 19.
11. F. Khorobrykh, B. Kulnitskiy, V. Churkin, E. Skryleva, Y. Parkhomenko, S. Zholudev, V. Blank, and M. Popov, *Diam. Relat. Mater.* **124**, 108911 (2022).
12. S. Anzellini and S. Boccato, *Crystals* **10**, 28 (2020).
13. F. Khorobrykh, B. Kulnitskiy, S. Klimin, and M. Popov, *Diam. Relat. Mater.* **147**, 111380 (2024).
14. M. Popov, *J. Appl. Phys.* **95**, 5509 (2004).
15. B. A. Weinstein and R. Zallen, *Pressure-Raman Effects in Covalent and Molecular Solids*, Springer, Berlin (1984).