

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИЗОТОПИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ^{12}C , ^{13}C И ИЗОТОПИЧЕСКИ СМЕШАННЫХ $^{12.5}\text{C}$ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

П. В. Энкович^{a*}, В. В. Бражкин^a, С. Г. Ляпин^a,
А. П. Новиков^a, Х. Канда^{b**}, С. М. Стишов^a

^a Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия

^b National Institute for Materials Science
305-0044, Tsukuba, Ibaraki, Japan

Поступила в редакцию 4 марта 2016 г.

Проведены прецизионные исследования рамановского рассеяния изотопически чистыми монокристаллами алмазов ^{12}C , ^{13}C и монокристаллами изотопически смешанного состава $^{12.5}\text{C}$. Исследования выполнены в широком диапазоне давлений до 73 ГПа с использованием гелия как гидростатической среды, передающей давление. Обнаружено, что квантовые эффекты, определяющие отличие отношения частот рамановского рассеяния света в алмазах ^{12}C и ^{13}C от классического значения (1.0408), нарастают до 30 ГПа и далее начинают убывать. Таким образом, наблюдается инверсия знака квантового вклада в физические свойства алмаза при сжатии. На основании полученных данных заключается, что максимально возможное различие модулей сжатия алмазов ^{13}C и ^{12}C не превышает 0.15 %. Исследование изотопически смешанного алмаза $^{12.5}\text{C}$ показывает, что эффективная масса, определяющая рамановскую частоту, уменьшается при сжатии от 12.38 а. е. при нормальном давлении до 12.33 а. е. при давлении 73 ГПа.

DOI: 10.7868/S0044451016090091

1. ВВЕДЕНИЕ

Под изотопическими эффектами понимают зависимость свойства вещества от массы составляющих его частиц (изотопов) [1–3]. Отвлекаясь от явлений переноса и динамики, отметим, что влияние изотопического состава на равновесные термодинамические свойства является проявлением квантовой природы вещества, а именно, существованием «нулевой» энергии E_0 . «Нулевая» энергия обусловлена соотношением неопределенности Гейзенберга, из которого следует, что локализация частицы сопровождается увеличением ее кинетической энергии. В общем случае эта энергия является убывающей функцией массы частиц и удельного объема, хотя точная функциональная форма

данной зависимости определяется характером межчастичного взаимодействия. Для системы невзаимодействующих частиц «нулевая» энергия, очевидно, обратно пропорциональна массе частиц m и $V^{2/3}$, где V — объем, приходящийся на частицу. Для системы взаимодействующих частиц зависимость будет иной, в частности, для кристалла, кинетическая часть нулевой энергии $E_{kin} = 9/16h(k/m)^{1/2}$, а полная нулевая энергия в два раза больше $E_0 = 9/8h(k/m)^{1/2} = 9/8\Theta_D$, где h — постоянная Планка, k — эффективная силовая константа взаимодействия, Θ_D — дебаевская температура [1]. Таким образом, в кристаллах нулевая энергия убывает пропорционально квадратному корню из массы частиц, а ее зависимость от объема определяется зависимостью эффективных силовых постоянных от межчастичного расстояния. В большинстве случаев силовые константы и, соответственно, дебаевская температура, нарастают при сжатии, что соответствует положительной константе Грюнрайзена. В результате, добавление нулевой энергии

* E-mail: enkovich@hppi.troitsk.ru

** H. Kanda

к «классической» части естественно приводит к увеличению равновесного удельного объема. Несмотря на то что квантовый вклад в полную энергию при сжатии, как правило, нарастает, его влияние на свойства вещества определяется также поведением «классической» составляющей полной энергии. Имеются примеры как усиления, так и ослабления квантовых эффектов в конденсированных средах под давлением [1].

Изотопические эффекты достаточно ярко проявляются в алмазе, так как у него малая масса атомов и большая относительная разница между массами различных изотопов (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C), а также рекордно высокая температура Дебая (порядка 2200 К). При нормальном давлении удельный объем алмаза ^{12}C превышает за счет «нулевой» энергии объем алмаза ^{13}C на 0.05–0.07% [1, 4, 5]. Однако вопрос о характере поведения квантовых эффектов в алмазе под давлением, несмотря на многочисленные исследования [1, 6–10], остается открытым.

В работе [7] из данных по упругим характеристикам, измеренным методом бриллюэновского рассеяния, было найдено, что модуль сжатия алмаза ^{13}C на 0.5% больше, чем для алмаза ^{12}C , что должно приводить к уменьшению роли «нулевой» энергии (ослаблению квантовых эффектов) при сжатии. В следующей работе [8] по измерению упругих характеристик ультразвуковым методом был получен неожиданный результат: модуль сжатия алмаза ^{13}C оказался на 17% (!) больше, чем для алмаза ^{12}C . Это должно приводить к кардинальному уменьшению квантовых эффектов в алмазе при умеренных давлениях. Вместе с тем, теоретические оценки опровергают возможность такой разницы модулей. Согласно этим оценкам, модуль сжатия алмаза ^{13}C лишь на 0.1–0.2% больше, чем для алмаза ^{12}C [9].

Измерения сжимаемости алмазов до давлений 22 ГПа методом рентгеновской дифракции [6] позволили сделать заключение о том, что, напротив, модуль сжатия алмаза ^{12}C на 1.5–2% больше, чем алмаза ^{13}C , т. е. квантовые эффекты в алмазе должны нарастать при сжатии. В работе [6] было проведено несколько серий экспериментов с использованием азота и аргона в качестве сред, передающих давление. Однако точность измерения самих модулей сжатия не превышала 3%, что не позволяло сделать однозначных выводов [6].

В настоящей работе сообщается о результатах исследования рамановского рассеяния в изотопически чистых и изотопически смешанных кристаллах алмаза при высоких давлениях. В рамановском спектре алмаза имеется всего одно трижды вырож-

денное оптическое ЛТО-колебание, частота которого для совершенных монокристаллов в условиях хорошей гидростатики может быть определена с относительной ошибкой существенно меньшей, чем 10^{-3} .

Первое исследование алмаза с различным изотопическим составом под давлением до 14 ГПа с помощью рамановской спектроскопии было предпринято в работе [10]. В этой работе было установлено, что при нормальном давлении отношение частот $^{12}\nu/^{13}\nu \approx 1.0395$, что существенно меньше классического значения $^{12}\nu/^{13}\nu = (^{13}m/^{12}m)^{1/2} = 1.04083$, и это отношение убывает с увеличением давления. Соответственно, в работе [10] было высказано предположение об усилении квантовых эффектов в алмазе при сжатии, хотя точность измерений в данном эксперименте, по-видимому, не позволила прийти к определенному заключению.

Отдельный интерес представляет рамановская спектроскопия кристаллов со смешанным изотопическим составом. Изотопический беспорядок в кристаллах приводит к увеличению затухания фононов и соответствующему уширению рамановских пиков. Частота колебаний для кристалла с изотопическим беспорядком соответствует определенной эффективной массе атомов, которая не совпадает со средней массой [3]. В действительности, эффективная масса всегда несколько меньше чем среднеарифметическая [3]. Величина эффективной массы определяется как влиянием беспорядка, так и квантовыми эффектами. Ранее влияние давления на рамановское рассеяние в кристаллах с изотопическим беспорядком было детально исследовано лишь для природных кристаллов Ge до 9 ГПа [11]. Было сделано предположение о возрастании различия между эффективной и средней массами в кристаллах Ge под давлением, однако эффект также был сравним с ошибкой измерений. Кристаллы алмаза смешанного изотопического состава $^{12,6}\text{C}$ ранее были изучены методом рамановского рассеяния в работе [10] лишь до давлений 3 ГПа.

При исследованиях под давлением особую важность играет гидростатичность среды, передающей давление. Сдвиговые напряжения в среде могут существенно повлиять на результаты измерений. В большинстве исследований в качестве сред, передающих давление, использовались аргон и азот, которые при давлениях свыше 10 ГПа оказывают значительные напряжения на исследуемые образцы. Лишь в статье [10] при исследовании изотопических эффектов в алмазе в качестве среды, передающей давление, использовался гелий, который даже после кристаллизации примерно при 12 ГПа остав-

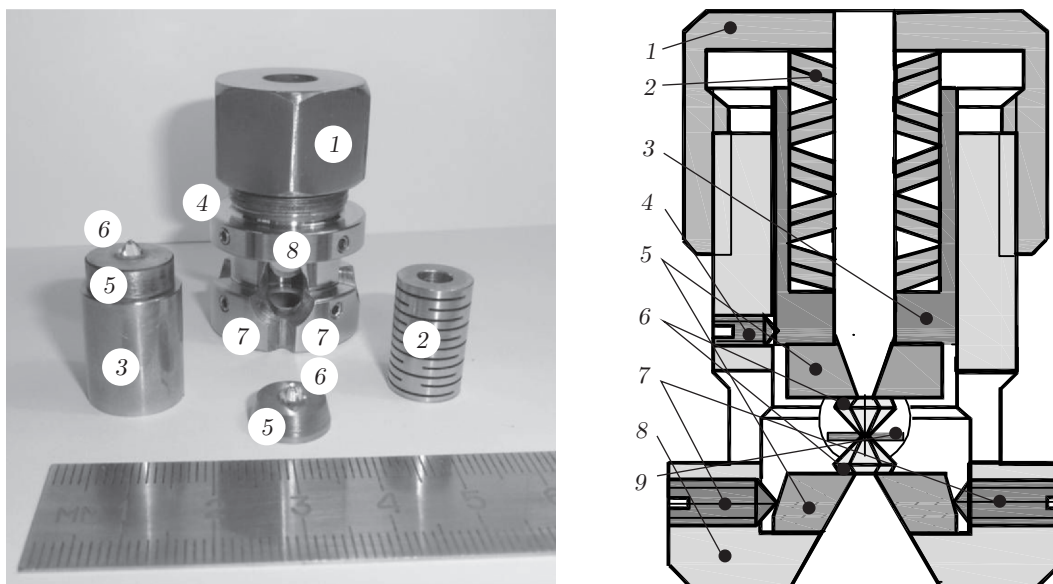


Рис. 1. Камера высокого давления с алмазными наковальнями. Цифрами обозначено: 1 — гайка, 2 — пружина, 3 — поршень, 4 — стопорный винт, 5 — опора, 6 — алмаз, 7 — регулировочный винт, 8 — корпус камеры, 9 — металлическая прокладка

ся наиболее «мягким» материалом. Помимо публикации [10], исследование свойств алмаза в гелиевой среде под давлением проводилось в ряде работ для природных алмазов (1.1% ^{13}C), в частности в публикации [12] до давлений 140 ГПа.

Цель настоящей работы состояла в значительном расширении диапазона давлений и увеличении точности измерений в гидростатических условиях для выяснения характера поведения изотопических, в том числе квантовых эффектов в алмазе при сжатии. Были выполнены прецизионные исследования рамановского рассеяния света в алмазах различного изотопического состава ^{12}C , ^{13}C и $^{12.5}\text{C}$ в диапазоне давлений до 75 ГПа при комнатной температуре и изотопически чистых образцов ^{12}C , ^{13}C при давлениях до 17 ГПа при температуре 80 К.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы алмазов состава ^{12}C , ^{13}C и $^{12.5}\text{C}$ были получены в аппаратах высокого давления типа «Белт» из аморфного углерода. Детали приготовления аморфного сырья, и последующий синтез алмазов необходимого изотопического состава описаны в работе [13]. Исследуемые в настоящей работе изотопически чистые образцы существенно превосходят по качеству аналоги, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), как можно судить из сравнения их рамановских спектров.

Рамановские спектры измерялись при комнатной температуре с помощью микроскопа Olympus

VX51 с использованием объектива 50-ти кратного увеличения (числовая апертура $N.A. = 0.50$). В качестве источника возбуждения использовался Ag^+ -лазер с длиной волны излучения 488 нм и мощностью 30 мВт. Мощность лазерного излучения на образце составляла менее 1.5 мВт, что позволило избежать перегрева образцов. Рассеянный свет анализировался в геометрии обратного рассеяния с помощью тройного спектрометра Princeton Instruments TriVista 555 с использованием CCD-камеры для многоканального детектирования. Разрешение по всему спектральному диапазону составляло около 1 см^{-1} . Калибровка спектрального положения рамановских пиков осуществлялась по линиям неоновой лампы. Давление мегабарного диапазона создавалось с помощью оригинальной камеры высокого давления с алмазными наковальнями (рис. 1). Диаметр рабочей площадки алмазных наковален составлял 300 мкм, диаметр отверстия в металлической (рубиновой) прокладке был равен 100 мкм. Образцы и кусочки рубина помещались в отверстие прокладки, после чего рабочий объем камеры заполнялся сжатым гелием с помощью системы [14], созданной на основе компрессора [15] (рис. 2). Давление измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина.

Образцы изотопически чистых алмазов ^{12}C и ^{13}C исследовались одновременно, что позволяло исключить влияния ошибок в измерении давления и тем-

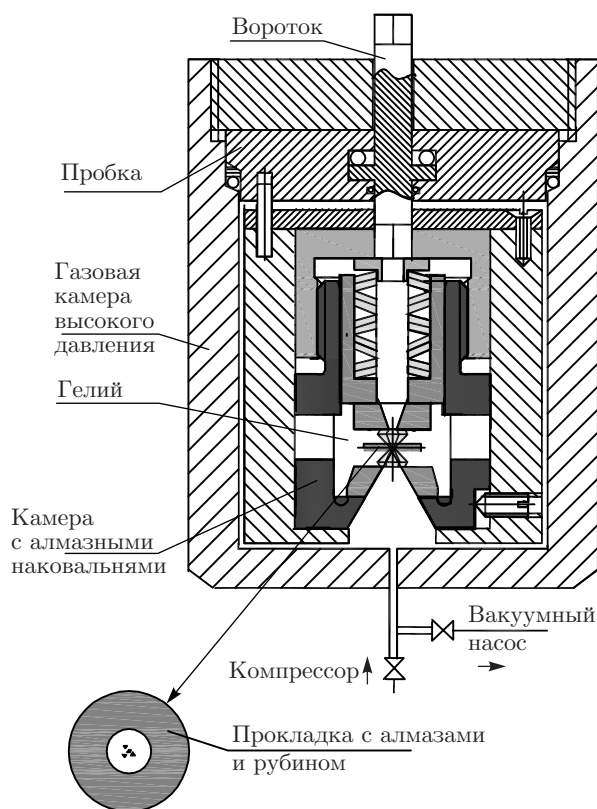


Рис. 2. Устройство для заполнения рабочего объема алмазной камеры газом

пературы при сравнении и анализе результатов. Образцы смешанного изотопического состава $^{12.5}\text{C}$ исследовались в трех отдельных сериях экспериментов. Низкотемпературные измерения были проведены только для изотопически чистых алмазов в оптическом гелиевом криостате (Oxford Optistat SMX), который позволяет проводить измерения при температурах 4.2–300 К с точностью стабилизации температуры около 0.1 К. После каждого измерения камера высокого давления с образцами извлекалась из криостата и отогревалась до комнатной температуры, после чего повышалось давление, и проводились следующие измерения.

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамановской спектроскопии под рамановскими частотами обычно подразумевают волновые числа, которые выражаются в см^{-1} и соответствуют реальным частотам, деленным на скорость света. Далее в тексте мы будем оперировать понятием рамановская

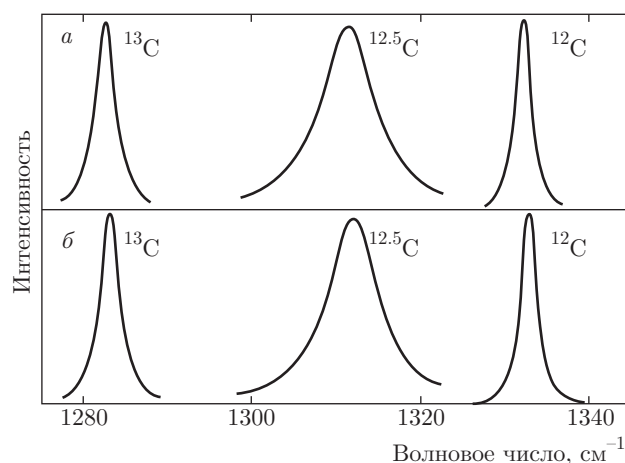


Рис. 3. Рамановские спектры в алмазе с различным изотопическим составом, измеренные при комнатной температуре (а) и при температуре 80 К (б)

частота, а в подписях на графиках будет фигурировать волновое число.

При комнатной температуре рамановская линия первого порядка, соответствующая изотопически чистым алмазам ^{13}C и ^{12}C расположена на частотах 1282.5 см^{-1} и 1332.1 см^{-1} , а для алмаза смешанного изотопического состава $^{12.5}\text{C}$ на частоте 1311.5 см^{-1} (см. рис. 3а). С понижением температуры до 80 К линии рамановского рассеяния алмаза испытывают голубой сдвиг равный $0.6 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с данными работы [16]. Положение рамановской линии первого порядка при температуре 80 К для изотопически чистых алмазов ^{13}C и ^{12}C соответствует частотам 1283.1 см^{-1} и 1332.7 см^{-1} , а для алмаза смешанного изотопического состава $^{12.5}\text{C}$ частоте 1312.1 см^{-1} (см. рис. 3б). Интенсивности всех линий на рис. 3 нормированы на единицу в максимуме, и для моноизотопов ^{13}C и ^{12}C представляют собой почти идеальные лоренцовские контуры. Образец ^{13}C имеет несколько большую полуширину линии, чем ^{12}C , что вероятно вызвано более высокой концентрацией дефектов. Небольшие различия в полуширине рамановской линии для изотопически чистых алмазов также наблюдались ранее в работе [16]. Увеличение ширины линии для всех изотопов при росте температуры от 80 К до 296 К составляет не более 5%. Как видно на рис. 3, для изотопически смешанного образца полуширина линии значительно превышает полуширину линии для изотопически чистых образцов, что объясняется наличием изотопического беспорядка. Рамановское рассеяние от смеси изотопов можно интерпретировать как рассеяние от почти однородной среды с эффективной массой, равной средней арифметиче-

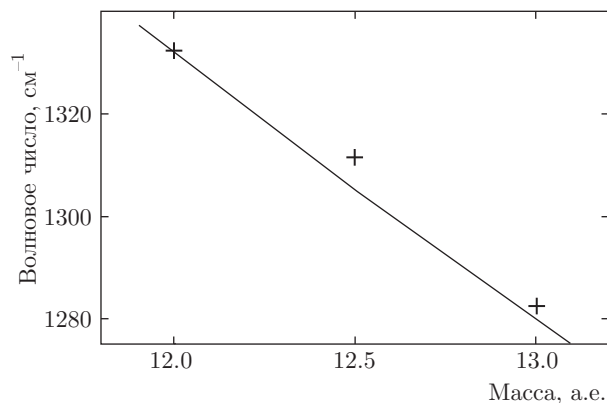


Рис. 4. Зависимость положения рамановской линии в алмазе с различным изотопическим составом. Сплошной линией показана зависимость частоты от массы изотопов алмаза в приближении виртуального кристалла (VCA), определенная как $\nu = 1332.1(12/m)^{0.5} \text{ см}^{-1}$

ской величине из масс изотопов (приближение виртуального кристалла (VCA)) [3]. Однако, как видно на рис. 4, положение рамановской линии для смеси изотопов заметно отклоняется от положения, соответствующего VCA-приближению. Заметим, что на рис. 4 также видно, что точка для рамановской частоты монокристалла изотопа ¹³C не лежит на прямой, что уже не связано с изотопическим беспорядком и является прямым следствием влияния нулевых квантовых колебаний.

Исследование рамановского рассеяния в образцах алмаза, сжимаемых в алмазных наковальнях, приводит к появлению дополнительных сложностей. Интенсивная линия рамановского рассеяния первого порядка от наковален может перекрывать линии рассеяния от образцов в определенном диапазоне давлений. На рис. 5 показана эволюция спектров для монокристаллов изотопов ¹²C, ¹³C и ^{12.5}C под давлением. Видно, что положения рамановской линии для обоих образцов и алмазных наковален сдвигаются в сторону увеличения частоты с ростом давления. При этом оказалось, что полезный сигнал от образца ¹²C в камере высокого давления полностью маскируется сигналом от алмазных наковален вплоть до давлений 13 ГПа. Тем не менее изменения профиля рамановской линии от напряженных наковален достаточно сильно отличаются от изменения профиля линии образца, вызванного гидростатическим давлением, поэтому оба пика могут быть разрешены при давлениях выше 13 ГПа. В случае изотопа ¹³C рамановская линия имеет более низкую частоту, чем частота алмазной наковальни, и поэтому она хорошо видна при давлениях до 13 ГПа. Проблема возникает в области давлений от

13–34 ГПа, где сигнал от образца в камере высокого давления становится плохо различимым на фоне сильного сигнала от наковален, но при давлениях выше 34 ГПа он вновь становится хорошо заметным и пригоден для измерений. Для изотопически смешанного образца алмаза ^{12.5}C рамановская линия первого порядка хорошо прослеживается до давлений 6 ГПа, далее из-за фонового рассеяния алмазных наковален точность определения положения линии заметно ухудшается вплоть до давлений 40–50 ГПа, а при давлениях выше 50 ГПа рамановская линия алмаза ^{12.5}C вновь становится хорошо наблюдаемой.

Барические зависимости рамановских частот для изотопов и алмазной наковальни при комнатной температуре представлены на рис. 6. Мы можем наблюдать почти параллельное увеличение частоты с давлением для каждого изотопа. Экспериментальные точки, измеренные при $T = 80 \text{ К}$, лежат немного выше аппроксимационных кривых, что в пределах графического изображения на рис. 6 почти не заметно. Аппроксимация барических зависимостей для всех изотопов задается следующими полиномами:

$$\nu(P) = \nu_{RT} + b_1 P + b_2 P^2, \quad \nu_{RT} = 1282.5 \pm 0.1 \text{ см}^{-1},$$

$$b_1 = 2.81 \pm 0.01 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа},$$

для алмаза ¹³C

$$b_2 = (-5.96 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}^2,$$

$$\nu_{RT} = 1332.3 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}, \quad b_1 = 2.91 \pm 0.02 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа},$$

для алмаза ¹²C

$$b_2 = (-5.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}^2,$$

$$\nu_{RT} = 1311.4 \pm 0.6 \text{ см}^{-1}, \quad b_1 = 2.91 \pm 0.04 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа},$$

для алмаза ^{12.5}C

$$b_2 = (-5.75 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}^2.$$

Линейные коэффициенты полиномов достаточно хорошо соответствуют данным работы [16]. Рамановские частоты для изотопов алмаза ¹³C и ¹²C хоть и имеют несколько более высокие значения при температуре 80 К по сравнению с комнатной температурой (см. также рис. 3), но отношения ¹² ν /¹³ ν практически полностью совпадают при обеих температурах ввиду слабого затухания квантового вклада в полную энергию системы с температурой. Из данных работы [16] следует, что сдвиг температуры от 80 К до 300 К меняет крайне незначительно (менее $3 \cdot 10^{-6}$) величину отношения частот для алмазов ¹³C и ¹²C (см. рис. 7).

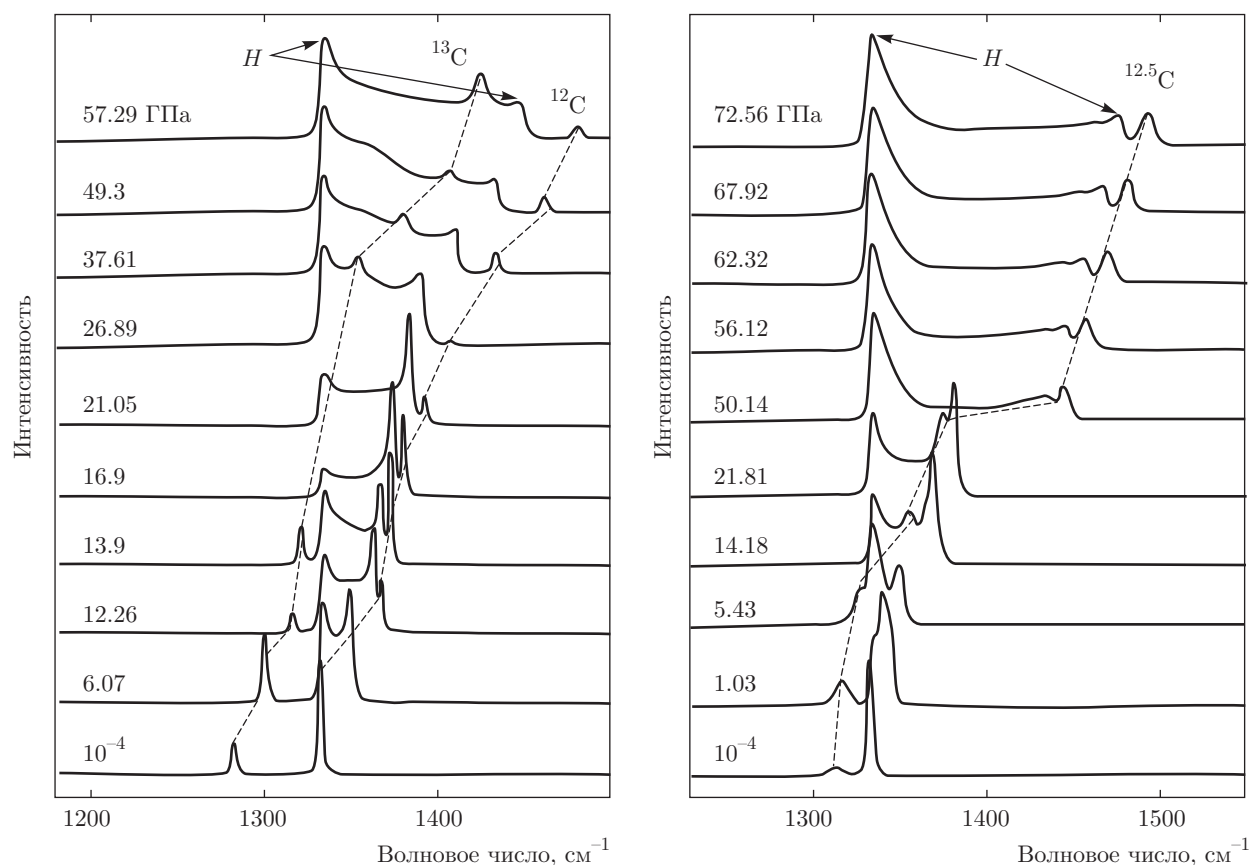


Рис. 5. Эволюция спектров рамановского рассеяния света в зависимости от давления для изотопов алмаза ^{12}C , ^{13}C (левая панель) и $^{12.5}\text{C}$ (правая панель) при комнатной температуре. Цифрами показано давление в ГПа. Символом H обозначены пики от напряженных алмазных наковален

На рис. 8 представлены барические зависимости рамановской частоты алмаза ^{12}C и частот алмаза ^{13}C и $^{12.5}\text{C}$, нормированных таким образом, чтобы все три частоты были равны при атмосферном давлении. На первый взгляд, все три зависимости лежат на одной кривой. Однако детальный анализ данных показывает, что в действительности, отношение частот для изотопов ^{13}C и ^{12}C слабо уменьшается до 25–30 ГПа, а затем начинает возрастать при дальнейшем сжатии (см. рис. 9). Полученные данные свидетельствуют о том, что квантовые эффекты в алмазе нарастают при сжатии до 30 ГПа и уменьшаются при более высоких давлениях. Найденное изменение величины квантовых эффектов на порядок меньше, чем в предыдущих оценках [6–8, 10].

Алмаз можно рассматривать как идеальное «грюнайзенское» тело [1], для которого при сжатии выполняется простой закон Грюнайзена $V/V_0 = (\nu_0/\nu)^\gamma$, где $\gamma = 0.97$ в широком диапазоне давлений [1, 12, 17]. Текущие измерения раманов-

ского рассеяния позволяют оценить барические зависимости относительного объема для обоих изотопов. Оценки проведены в предположении, что параметр Грюнайзена $\gamma = 0.97$ одинаков для кристаллов обоих изотопов. На рис. 10 представлены эти зависимости вместе с экспериментальными данными для природного алмаза из работы [12]. На рис. 11 показана барическая зависимость относительного изменения объема для алмазов ^{12}C и ^{13}C . Можно сделать вывод, что разность объемных модулей сжатия для изотопов ^{12}C и ^{13}C меняет знак при 30 ГПа и не превышает 0.15%. Эта разность не может быть измерена с помощью прямых методов.

На рис. 12 показана рассчитанная зависимость отношения рамановских частот первого порядка для изотопов алмаза ^{12}C и ^{13}C ($^{12}\nu/^{13}\nu$) от плотности алмаза (изотопа ^{12}C). Видно, что инверсия квантового эффекта наблюдается при росте плотности алмаза на 6%.

Рассмотрим теперь результаты по исследованию изотопически смешанного алмаза, ранее подобные

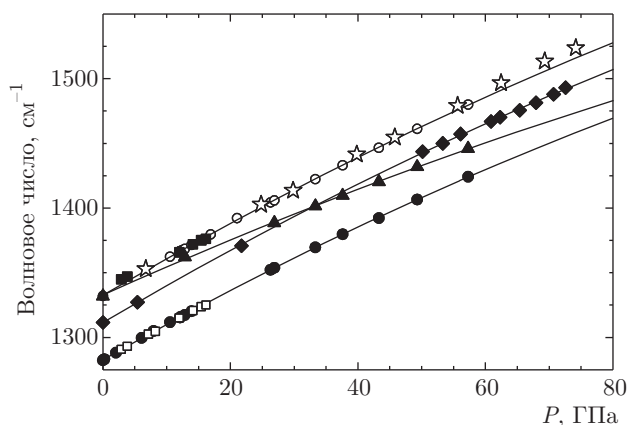


Рис. 6. Барические зависимости сдвига рамановской частоты для изотопически чистых образцов ^{12}C (○), ^{13}C (●) при комнатной температуре и ^{12}C (■), ^{13}C (□) при $T = 80\text{ K}$ и изотопически смешанного образца алмаза $^{12.5}\text{C}$ (◆), а также алмазных наковален (▲). Сплошными линиями показаны полиномиальные аппроксимации второго порядка для ^{12}C , ^{13}C , $^{12.5}\text{C}$ и алмазных наковален (▲) при комнатной температуре; звездочка — природный алмаз [12]

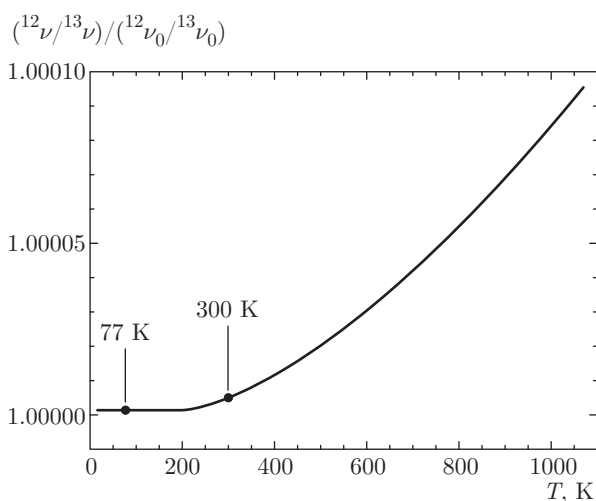


Рис. 7. Относительное отношение рамановских частот для алмазов ^{12}C и ^{13}C как функция температуры, вычисленное на основе данных [16]

исследования уже предпринимались для германия [11]. На рис. 13 (верхняя панель) изображена зависимость приведенных частот ЛТО(Г)-моды различных изотопов германия от давления по данным работы [11]. Как видно на рисунке, зависимость приведенных частот для изотопически чистых образцов германия (^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge) может быть описана единой кривой. В то же самое время, зависимость $\nu(P)$ для природного образца германия $^{72.61}\text{Ge}$, яв-

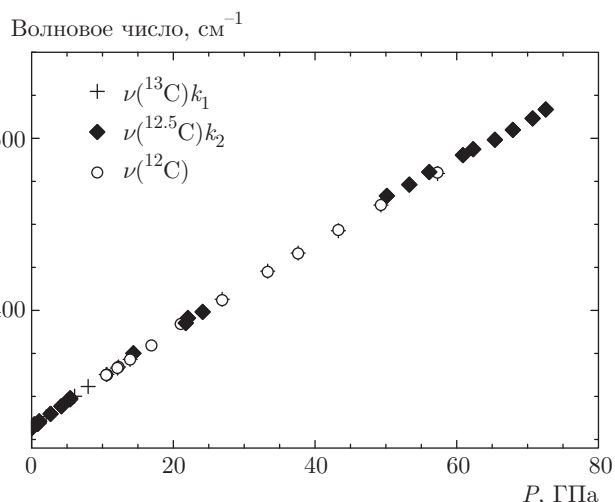


Рис. 8. Зависимости рамановских частот для различных изотопов алмаза от давления. Светлыми кружками показаны измеренные частоты для алмаза ^{12}C . Крестами и ромбами — приведенные частоты для алмазов ^{13}C и $^{12.5}\text{C}$, умноженные соответственно на коэффициенты $k_1 = 1.03883$ и $k_2 = 1.01568$. Коэффициенты подобраны таким образом, чтобы рамановские частоты для кристаллов различных изотопов совпадали при атмосферном давлении

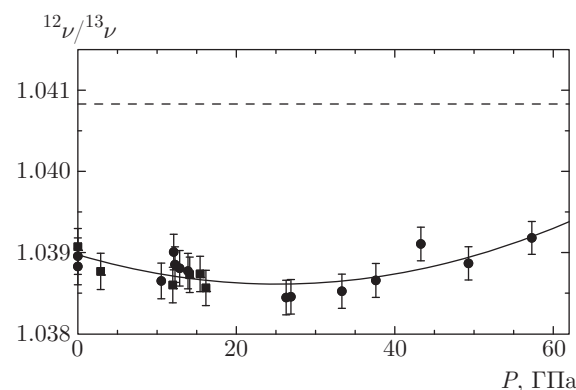


Рис. 9. Зависимость отношения рамановских частот первого порядка для кристаллов алмаза ^{12}C и ^{13}C от давления. Кружками и квадратами показаны экспериментальные данные соответственно при $T = 296\text{ K}$ и $T = 80\text{ K}$. Сплошной линией показан полином аппроксимации второго порядка. Классическое значение для отношения частот $(13/12)^{0.5} = 1.04083$ показано штриховой линией

ляющего собой пример системы с изотопическим беспорядком, не может быть приведена аналогичным преобразованием к функциональному виду, характеризующему чистые изотопы. Таким образом, в случае природного германия, по-видимому, имеет место перенормировка энергии ЛТО(Г)-фононов

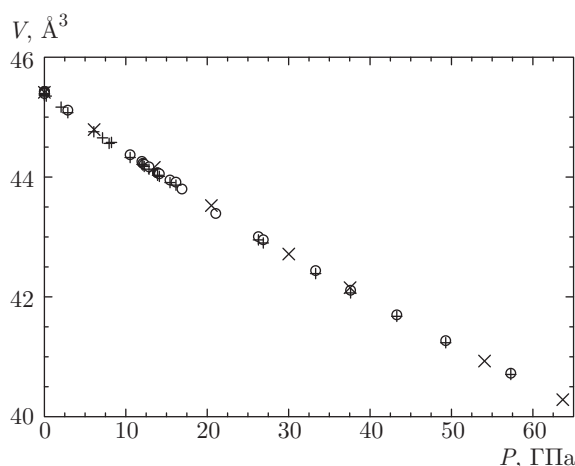


Рис. 10. Объемы элементарных ячеек как функции давления для изотопов ^{12}C (\circ), ^{13}C ($+$), рассчитанные из соотношения $V/V_0 = (\nu_0/\nu)^\gamma$, $\gamma = 0.97$ и экспериментальных данных для природного алмаза (\times) [12]

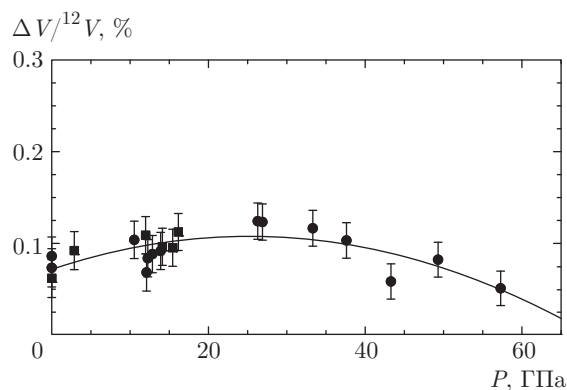


Рис. 11. Относительные разности объемов, рассчитанные на основе закона Грюнайзена по экспериментальным частотам, для кристаллов алмаза ^{12}C и ^{13}C при $T = 296\text{ K}$ (\bullet) и $T = 80\text{ K}$ (\blacksquare) как функции давления, сплошная линия — полином второго порядка

как результат изотопического беспорядка [18, 19]. Из рис. 13 (нижняя панель) следует, что соответствующий вклад в частоту для германия нарастает с давлением от 0.3 до 0.5 см^{-1} , что позволило в статье [11] выдвинуть предположение об увеличении разницы между эффективной и средней массами в германии с ростом давления. В алмазе, согласно предположениям работы [20], данный эффект должен быть еще более ярко выражен.

Отношение рамановской частоты для изотопически смешанного алмаза $^{12.5}\text{C}$ к частоте для изотопически чистого изотопа ^{12}C , действительно существенно изменяется с давлением, при этом величина эффекта заметно превышает погрешность измере-

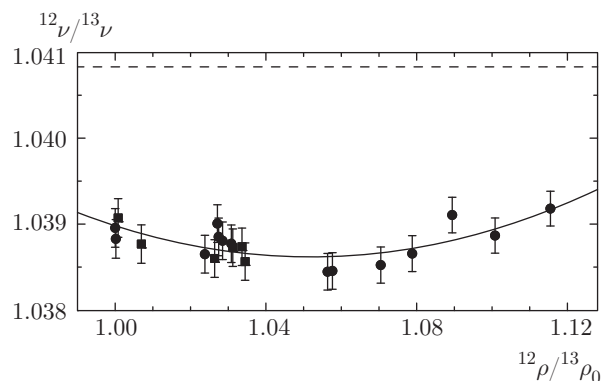


Рис. 12. Рассчитанные зависимости отношения рамановских частот для изотопов алмаза ^{12}C и ^{13}C ($^{12}\nu/^{13}\nu$) при $T = 296\text{ K}$ (\bullet) и $T = 80\text{ K}$ (\blacksquare) от плотности кристалла изотопа ^{12}C ($^{12}\rho/^{13}\rho_0$), где $^{12}\rho_0$ — плотность ^{12}C при атмосферном давлении. Классическое значение для отношения частот $(13/12)^{0.5} = 1.04083$ показано штриховой линией, сплошная линия — полином второго порядка

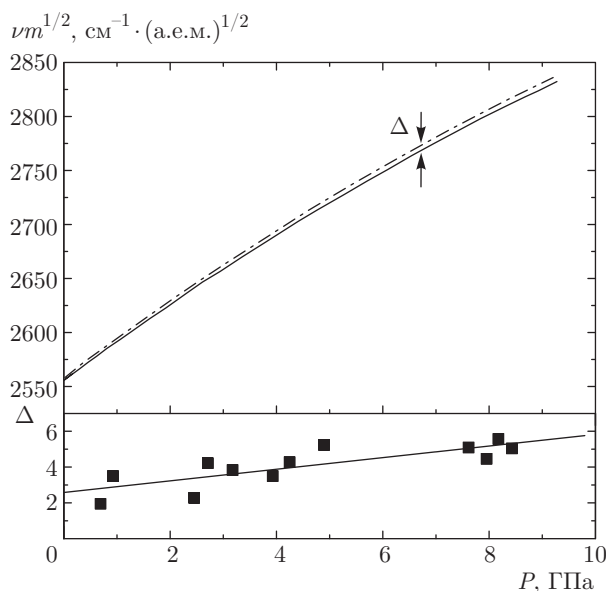


Рис. 13. Зависимости приведенной частоты $\nu^* = \nu m^{1/2}$ ЛТО(Γ)-моды в кристаллах германия с различным изотопическим составом от давления. Сплошной кривой показана зависимость приведенных частот для изотопически чистых образцов германия (^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge), а штрихпунктирной кривой — для природного образца германия $^{72.61}\text{Ge}$. Дельтой (Δ) обозначена величина расхождения данных кривых. Внизу показана зависимость величины Δ от давления

ний (рис. 14). Это изменение связано, главным образом, не с квантовыми эффектами, а с изменением эффективной массы при сжатии. Разница меж-

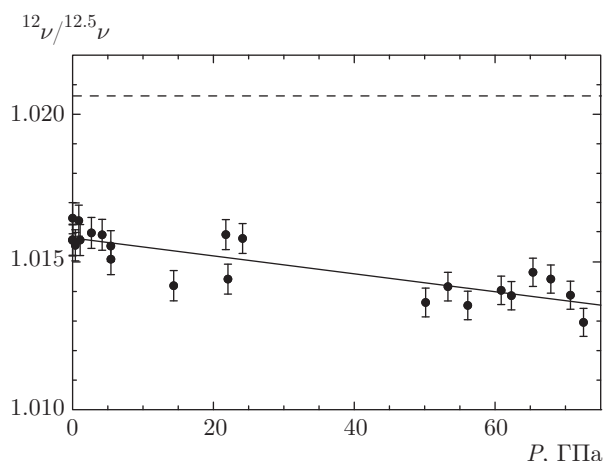


Рис. 14. Зависимость отношения рамановских частот для изотопов алмаза ^{12}C и $^{12.5}\text{C}$ от давления. Точками показаны экспериментальные данные при комнатной температуре. Сплошной линией показана линейная аппроксимация экспериментальных данных. Классическое значение для отношения частот для арифметических средних масс $(^{12.5}m / ^{12}m)^{0.5} = 1.02062$ (VCA) показано штриховой линией

ду арифметическим средним и эффективной массой увеличивается с ростом давления. При атмосферном давлении эффективная масса изотопа $^{12.5}\text{C}$ равна 12.38 ± 0.01 а. е., а при 73 ГПа она составляет уже 12.33 ± 0.02 а. е. Заметим, что само значение эффективной массы, точнее его отличие от среднего значения массы, определяется в том числе и квантовыми эффектами (примерно на 10–15%), однако изменение эффективной массы вызвано, главным образом, влиянием изотопического беспорядка, как и в случае германия, где квантовыми эффектами при комнатной температуре вообще можно пренебречь.

Усиление эффектов изотопического беспорядка при сжатии наглядно видно на рис. 15, где показан вызванный изотопическим беспорядком сдвиг рамановской частоты в алмазе. Там же представлены обобщенные результаты предыдущих исследований алмаза с изотопическим беспорядком и данные теоретических расчетов из работы [21]. Заметим, что в теоретических расчетах не учитывался квантовый вклад в сдвиг рамановской частоты, который для изотопа ^{13}C составляет $2.5\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4, 15). Приближение когерентного потенциала дает достаточно хорошее совпадение с экспериментальными результатами при учете дополнительного вклада от квантовых эффектов [20, 21]. Изменение эффективной массы при сжатии связано, очевидно, с изменением эффективного межчастичного

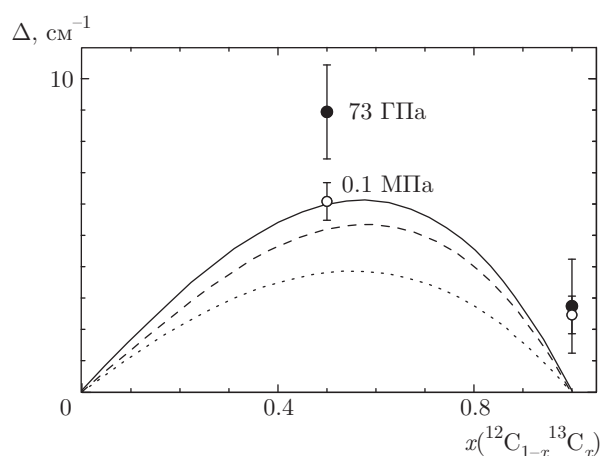


Рис. 15. Сдвиг рамановской частоты в алмазе, вызванный изотопическим беспорядком как функция концентрации атомов ^{13}C . Светлые и темные символы соответствуют нашим экспериментальным данным при атмосферном давлении и давлениях 60 и 73 ГПа соответственно для изотопов ^{13}C и $^{12.5}\text{C}$. Сплошная линия соответствует всем предыдущим экспериментальным данным, взятым из работы [21]. Пунктирная и штриховая линии являются аппроксимацией теоретических значений, полученных соответственно из расчетов *ab initio* и приближения когерентного потенциала [21]

взаимодействия. Насколько нам известно, расчеты влияния давления на эффективную массу в алмазоподобных полупроводниках с изотопическим беспорядком до настоящего времени не проводились.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прецизионные измерения рамановских спектров в кристаллах алмаза различного изотопического состава в гидростатических условиях в широком диапазоне давлений выявили инверсию барической зависимости квантовых изотопических эффектов при сжатии. Как обсуждалось ранее в обзоре [1], в зависимости от типа межчастичного взаимодействия квантовые эффекты (и вклад нулевой энергии) могут либо уменьшаться (для веществ с потенциалом молекулярного взаимодействия типа Леннарда–Джонса) или увеличиваться (для кулоновских систем). Алмаз ведет себя как «кулоновская» система при умеренных давлениях, как это было предположено в работе [10], однако при более высоких давлениях демонстрирует иное поведение, которое может быть связано с усилением влияния отталкивательной части потенциала. В любом случае, полученные экспериментальные результаты являют-

ся хорошим тестом для *ab initio*-расчетов относительного вклада нулевой энергии в алмазе в полную энергию при сжатии. Экспериментально обнаруженное достаточно большое изменение эффективной массы под давлением для алмазов с изотопическим беспорядком также требует своего теоретического объяснения.

Наконец, заметим, что при мегабарных давлениях одним из наиболее надежных датчиков давления является рамановская частота алмаза [12, 17, 22–26]. В частности, в работе [16] изотопы алмаза ^{12}C и ^{13}C используются в качестве датчиков давления. Данные настоящего исследования были получены в расширенном диапазоне давлений с использованием гидростатической среды и могут также быть использованы при построении шкалы высоких давлений (см. также данные из статьи [12], полученные для природного алмаза).

Работа соавторов П. В. Э. (измерения, обработка данных, написание статьи) и В. В. Б. (написание статьи, обработка данных) выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-22-00093), остальных соавторов: С. М. С. (обработка данных, написание статьи), С. Г. Л. (измерения) и А. П. Н. (подготовка камеры), при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-02-02040) и в рамках Программы Президиума РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Стишов, УФН **171**, 299 (2001).
2. Ю. М. Ципенюк, УФН **182**, 855 (2012).
3. M. Cardona and M. L. W. Thewalt, Rev. Mod. Phys. **77**, 1173 (2005).
4. H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamor, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, Phys. Rev. B **44**, 7123 (1991).
5. T. Yamanaka, S. Morimoto, and H. Kanda, Phys. Rev. B **49**, 9341 (1994).
6. Ph. Gillet, G. Fiquet, I. Daniel, B. Reynard, and M. Hanfland, Phys. Rev. B **60**, 14660 (1999).
7. A. K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch, T. R. Anthony, and W. Banholzer, Phys. Rev. Lett. **71**, 189 (1993).
8. D. C. Hurley, R. S. Gilmore, and W. F. Banholzer, J. Appl. Phys. **76**, 7726 (1994).
9. R. Vogelgesang, A. K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch, and T. R. Anthony, Phys. Rev. B **54**, 3989 (1996).
10. M. Muinov, H. Kanda, and S. M. Stishov, Phys. Rev. B **50**, 13 860 (1994).
11. Ю. А. Тимофеев, Б. В. Виноградов, С. М. Стишов, Письма в ЖЭТФ **69**, 211 (1999).
12. F. Ocelli, P. Loubeyre, and R. LeToullec, Nature Mat. **2**, 151 (2003).
13. A. T. Collins, G. Davies, H. Kanda, and G. S. Woods, J. Phys. C **21**, 1363 (1988).
14. И. В. Александров, С. П. Беседин, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, ПТЭ **2**, 136 (1994).
15. С. М. Стишов, А. Ф. Уваров, ПТЭ, **1**, 218, (1971).
16. D. Schiferl, M. Nicol, J. M. Zaug, S. K. Sharma, T. F. Cooney, S.-Y. Wang, T. R. Anthony, and J. F. Fleisher, J. Appl. Phys. **82**, 3256 (1997).
17. И. В. Александров, А. Ф. Гончаров, А. Н. Зисман, С. М. Стишов, ЖЭТФ **93**, 680 (1987).
18. H. D. Fuchs, C. H. Grein, C. Thomsen et al., Phys. Rev. B **43**, 4835 (1991).
19. D. T. Wang, A. Gobel, J. Zegenhagen, and M. Cardona, Phys. Rev. B **56**, 13167 (1997).
20. K. C. Hass, M. A. Tamor, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, Phys. Rev. B **45**, 7171 (1992).
21. F. Widulle, J. Serrano, and M. Cardona, Phys. Rev. B **65**, 075206 (2002).
22. А. Ф. Гончаров, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, Письма в ЖЭТФ **41**, 150 (1985).
23. M. Hanfland, K. Syassen, S. Fahy, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **31**, 6896 (1985).
24. H. Boppart, J. van Straaten, and I. F. Silvera, Phys. Rev. B **32**, 1423 (1985).
25. K. Kunc, I. Loa, and K. Syassen, Phys. Rev. B **68**, 094107 (2003).
26. M. I. Eremets, J. Raman Spectrosc. **34**, 515 (2003).