

УДК 539.27; 539.89

©1994

ИЗМЕРЕНИЕ ДИСПЕРСИИ ФОНОНОВ В ГРАФИТЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САПФИРОВЫХ НАКОВАЛЕН

А.С.Иванов, А.В.Борман, В.П.Глазков, И.Н.Гончаренко, В.А.Соменков

Методом неупругого рассеяния нейтронов с использованием техники сапфировых наковален для создания высоких давлений измерены кривые дисперсии низкочастотных фононов в графите при давлениях до 15 kbar. Установлена анизотропия барических изменений фононных частот, определяемых внутриплоскостными и межплоскостными взаимодействиями в сильноанизотропной слоистой кристаллической решетке графита. Сделана оценка изменений фононных частот при возможной фононной неустойчивости решетки графита в связи со структурным фазовым переходом под давлением.

Структурные фазовые переходы в кристаллах могут быть связаны с избирательной чувствительностью некоторых фононных мод к изменению термодинамических параметров — температуры и давления. Так, например, подробно исследовалось температурное развитие структурной неустойчивости кристаллов при возникновении мягкой моды (см., например, [1]). Изучение динамики решетки кристаллов при фазовых переходах под давлением было в основном ограничено оптическими фононами с волновыми векторами $q = 0$, доступными для экспериментов по рассеянию света. Более информативный метод неупругого рассеяния нейтронов применялся сравнительно редко, преимущественно в области давлений до 10–15 kbar (в отдельных случаях до 30 kbar) в связи с трудностями получения больших давлений в обычно используемых камерах типа «поршень-цилиндр» [2].

В настоящей работе сообщается о первых измерениях кривых дисперсии фононов методом неупругого рассеяния нейтронов с использованием иной техники для создания высоких давлений, основанной на применении сапфировых наковален [3]. Объектом исследований являлся графит, имеющий слоистую кристаллическую решетку с ярко выраженной анизотропией межатомных расстояний и параметров силового взаимодействия внутри атомных слоев и между ними [4]. При всестороннем сжатии графита под давлением около 140 kbar происходит фазовый переход в структуру типа «неупорядоченного вюртцита» (гексагональный алмаз или лонсдейлит) [5], в которой ближайшая координация и атомная плотность соответствуют структуре «обычного» кубического алмаза. В [6] было установлено, что частоты оптических колебаний, поляризованных в базисной плоскости решетки графита,

увеличиваются по мере роста давления. При этом остается вопрос, будет ли наблюдаемый фазовый переход связан с развитием неустойчивости каких-либо других фоновых возбуждений и какова при этом роль кристаллической анизотропии графита.

Целью настоящей работы было исследование дисперсии низкочастотных ветвей фононного спектра графита в зависимости от межатомных расстояний, изменяемых под давлением.

Для создания давления на образце применялась техника сапфировых наковален с «лунками» на рабочей поверхности для увеличения объема образца [7]. В качестве материала прокладки использовался сплав Cu-Ni эквиатомного состава. Образец приготавливался из высокоориентированного пиролитического графита с мозаичностью 0.8–0.9 deg. Путем механической обработки, не изменяющей исходное совершенство кристалла, образцу придавалась форма, позволяющая наиболее полно использовать объем лунок. В качестве передающей давление среды был использован парафин. В отличие от жидкостей этот материал не обеспечивает полностью гидростатических условий сжатия образца, однако реальное ухудшение его совершенства, оцениваемое по нейтрон-дифракционным данным, было незначительным (до ~ 1 deg) и практически не влияло на точность экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. Давление измерялось рубин-флюоресцентным методом [8]. Независимые дифракционные измерения параметра решетки $c(P)$ под давлением давали согласующиеся результаты.

Измерения неупругого рассеяния нейтронов проводились при комнатной температуре на трехосном нейтронном спектрометре «АТОС», установленном на исследовательском реакторе ИР-8 в Российском научном центре «Курчатовский институт». Для повышения потока нейтронов на образце соллеровские коллиматоры в падающем пучке не устанавливались. С целью уменьшения уровня экспериментального фона монохроматический пучок нейтронов ограничивался щелями и часть измерений была проведена при использовании соллеровских коллиматоров в рассеянном пучке. Измерения проводились методом постоянной передачи импульса при рассеянии ($Q = \text{const}$) при фиксированной длине волны падающих на образец нейтронов ($\lambda_0 = 1.523 \text{ \AA}$).

Камера с образцом под давлением располагалась горизонтально, так что гексагональная ось кристаллической решетки образца, направленная вдоль оси камеры, лежала в плоскости рассеяния нейтронов. Выбранная геометрия эксперимента с учетом особенностей кристаллического строения пиролитического графита позволяла исследовать дисперсию фононных возбуждений в решетке графита с векторами поляризации, параллельными гексагональной оси [4].

Пики неупругого когерентного рассеяния нейтронов, соответствующие фононным возбуждениям с волновыми векторами \mathbf{q} вдоль гексагональной оси ($\mathbf{q} \parallel [001]$, продольные колебания $LA-LO$) и вдоль базисной плоскости ($\mathbf{q} \perp [001]$, поперечные колебания TA_{\perp}), были измерены при давлениях до 15 kbar включительно на образцах с объемом 10–20 mm^3 . Примеры первичных экспериментальных данных (зависимость интенсивности рассеянных нейтронов от переданной образцу энергии) для ветви $LA-LO$ показаны на рис. 1. Наблюдавшиеся

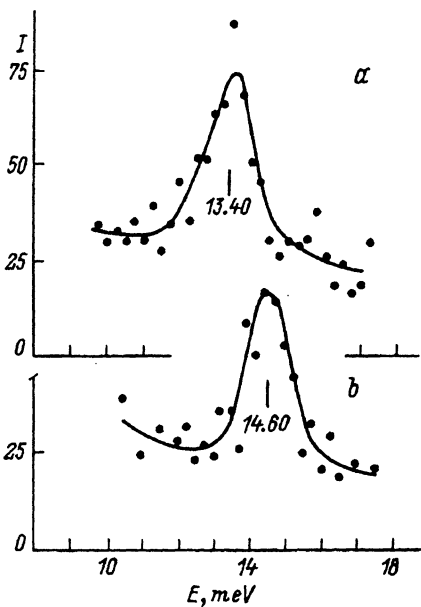


Рис. 1. Максимумы неупругого рассеяния нейтронов от образца в сапфировых наковальнях при давлении 3 (а) и 9 kbar (b) для ветви LO ($q \parallel [001]$, $qc/2\pi = 0.6$. Переданный импульс $Q = (0\ 0\ 4.6)$).

По оси абсцисс — переданная энергия E (meV), по оси ординат — интенсивность (I), счет за 18 min.

фононные пики были хорошо определены, и экспериментальное отношение эффект/фон (4:1–1:4 в зависимости от условий эксперимента и энергии измеряемого возбуждения) позволяло определять положение максимума с точностью 0.1–0.3 meV. Результаты для атмосферного давления хорошо согласуются с данными работы [4].

Из совокупности полученных кривых дисперсии фононов при различных давлениях (рис. 2) видно, что увеличение давления сопровождается значительным ростом частот фононов ветви $LA-LO$. При этом начальная синусоидальная форма кривой не изменяется в пределах погрешности измерений, что свидетельствует о независимости параметра Грюнайзена от волнового вектора фонона для этой ветви. Наблюдаемая скорость роста фононных частот составляет величину 1.5%/kbar при изменении межслоевого расстояния на $-0.22\%/kbar$, что согласуется с данными [9]. Соответствующий параметр Грюнайзена $\gamma = -(\delta\omega/\omega)/3(\Delta c/c) = 2.3$ превышает значения, измеренные для оптических колебаний с поляризацией в базисной плоскости решетки, определяемых как внутрислоевыми, так и межслоевыми взаимодействиями ($\gamma = 1.1$ и 1.4 соответственно [6]).

В отличие от ветви $LA-LO$ частоты фононов ветви TA_{\perp} с точностью до экспериментальной погрешности не изменяются. Подобное различие барического поведения этих ветвей фононного спектра графита можно связать с анизотропией его кристаллической решетки и соответствующей анизотропией сжимаемости графита в различных кристаллографических направлениях.

Действительно, в рамках общей модели динамики решетки графита [4] зависимость фононных частот от волнового вектора в исследованной области значений q может быть представлена в виде

$$\omega^2(q) = C \sin^2(qc/4) \quad \text{для ветви } LA-LO,$$

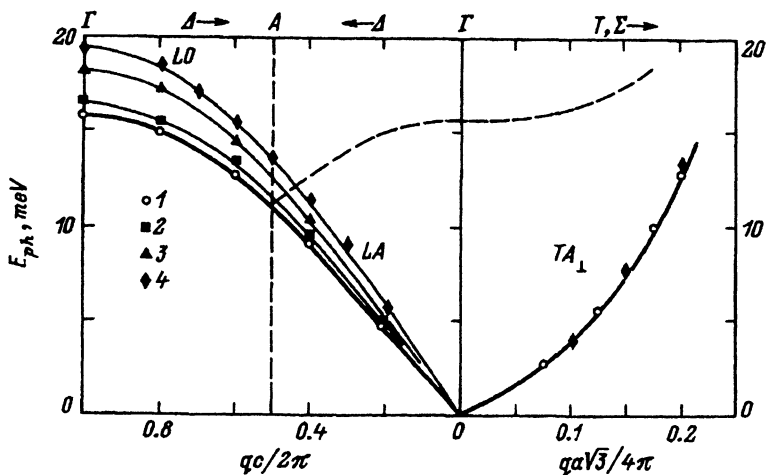


Рис. 2. Кривые дисперсии фононов в графите при различных давлениях. 1 — атмосферное давление, 2 — 3, 3 — 9, 4 — 15 кбар. Тонкие линии проведены через экспериментальные точки, жирные и штриховая линии — данные [4]. По оси абсцисс — приведенный волновой вектор фонона, по оси ординат — энергия фонона E_{ph} (meV).

$$\omega^2(q) = Aq^2 + Bq^4 \quad \text{для ветви } TA_{\perp} (B > 0),$$

где параметр C определяется межслоевым взаимодействием, а параметры A и B обусловлены межатомными взаимодействиями в первых координационных сферах, содержащих атомы только из одного слоя кристаллической решетки. Поскольку относительное изменение под давлением внутрислоевых расстояний в графите примерно в 30 раз меньше, чем межслоевых [6], то это должно определять соответственно меньшие изменения внутрислоевых взаимодействий по сравнению с межслоевыми и, следовательно, меньшие относительные изменения ветви TA_{\perp} по сравнению с $LA-LO$.

В то же время наблюдаемый необычный «квазидвумерный» вид кривой TA_{\perp} связан с относительной малостью параметра A , значение которого пропорционально низкому модулю сдвига слабосвязанных слоев кристаллической решетки графита ($A/B \sim 0.007$, если q измеряется в единицах $4\pi/a\sqrt{3}$, как и на рис. 2). При обращении параметра A и вместе с ним сдвигового модуля в нуль решетка потеряет устойчивость относительно смещения атомных слоев в направлении, перпендикулярном гексагональной оси. Именно такое смещение слоев требуется для реализации ориентационной связи кристаллических решеток графита и гексагонального алмаза, экспериментально замеченной в [5] при фазовом переходе под давлением.

Оценка на основе проведенных измерений показывает, что если этот переход сопровождается смягчением ветви TA_{\perp} , то измеримые в нейтронном эксперименте изменения могут наблюдаться уже при давлениях 40–50 кбар. Такие давления доступны для сапфировых наковален при объеме образца $\sim 1 \text{ mm}^3$ [3,7], который, по оценке, достаточен для измерений на высокопоточных источниках нейтронов.

Таким образом, в настоящей работе установлена анизотропия барических изменений фононных частот в графите и показана возможность применения техники сапфировых наковален для создания высоких давлений в экспериментах по неупругому когерентному рассеянию нейтронов.

Список литературы

- [1] Дорнер Б., Комес Р. // Динамические свойства твердых тел и жидкостей / Под ред. С. Лавси и Т. Шпрингера. М.: Мир, 1980. 492 с.
- [2] Carlile C.J., Salter D.C. // High Temp.-High Press. 1978. V. 10. P. 1-27.
- [3] Глазков В.П., Гончаренко И.Н. // Физ. и техн. выс. давл. 1991. Т. 1. В. 1. С. 56-59.
- [4] Nicklow R., Wakabayashi N., Smith H.G. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 12. P. 4951-4962.
- [5] Bundy F.P., Kasper J.S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 9. P. 3437-3446.
- [6] Hanfland M., Beister H., Syassen K. // Phys. Rev. B. 1989-I. V. 39. N 17. P. 12598-12603.
- [7] Goncharenko I.N., Glazkov V.P., Irodova A.V. et al. // J. of Alloys and Comp. 1992. V. 179. P. 253-257.
- [8] Jayaraman A. // Rev. Modern Phys. 1983. V. 55. N 1. P. 65-108.
- [9] Alzyab B., Perry C.H., Zahopoulos C. et al. // Phys. Rev. B. 1988-I. V. 38. N 2. P. 1544-1547.

РНИИ «Курчатовский институт»
Москва

Поступило в Редакцию
15 апреля 1994 г.