

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ЛИНИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Г. А. Гусаков^{1*}, М. П. Самцов¹, Е. С. Воропай²

УДК 535.375.5:546.26-162

¹ НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко
Белорусского государственного университета,
220108, Минск, ул. Курчатова, 7, Беларусь; e-mail: gga68@rambler.ru

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

(Поступила 22 февраля 2017)

Приведены результаты исследования влияния мощности возбуждающего лазерного излучения на спектры комбинационного рассеяния (КР) пластин (линейные размеры от 3×3 до 5×5 мм) монокристаллов синтетического алмаза с различным примесным составом. Установлено, что при увеличении плотности мощности лазерного излучения от 90 до 600 кВт/см² происходит разогрев образцов до нескольких десятков градусов, что приводит к сдвигу максимума линии КР алмаза на ~0.5 см⁻¹ и росту полуширины полосы КР монокристаллов до ~0.15 см⁻¹. Температура разогрева, определенная по спектральным данным, коррелирует с оптической плотностью и геометрией образцов, а также условиями теплоотвода от их поверхности. На основании независимых измерений температуры кристалла на удалении от оси возбуждающего пучка показано, что изменение параметров основной линии КР определяется не локальным разогревом кристалла лазерным излучением, а носит объемный характер из-за высокой теплопроводности алмаза. Показано, что анализ параметров стоксовой и антистоксовой компонент спектра позволяет разделять температурный и примесный эффекты изменений характеристик основной линии КР. На примере образцов монокристаллов алмаза показано, что увеличение содержания примеси азота в решетке от 3 до 200 ppm приводит к сдвигу максимума линии КР в сторону меньших частот на ~0.08 см⁻¹ и ее уширению на ~0.23 см⁻¹.

Ключевые слова: монокристаллы синтетического алмаза, комбинационное рассеяние, мощность лазерного излучения, температура образца, примесь.

The paper presents the results of the study of the effect exerted by exciting laser radiation on the Raman spectra of synthetic diamond single crystals plates (linear dimensions from 3x3 to 5x5 mm) having different impurity compositions. It has been found that an increase in the power of laser radiation from 70 to 480 mW (90–600 kW/cm²) leads to heating of the samples by a few tens of degrees, which results in shifting of the Raman line maxima by ~ 0.5 cm⁻¹ and in the increased Raman line half-width up to ~ 0.15 cm⁻¹. As demonstrated by the spectral data, the heating temperature correlates with the optical density and geometry of the samples and also with the conditions of heat extraction from their surface. Based on the independent measurements of the crystal temperature at a certain distance from the excitation beam axis, it is shown that the variations of the characteristics of the principal Raman line are not determined by the local heating of the crystal studied under the effect of laser radiation. An analysis of the characteristics of the Stokes and anti-Stokes spectral components makes it possible to separate the temperature and impurity effects in the variations of the principal Raman line. Using diamond monocrystalline samples as an example, it has been revealed that the increased content of nitrogen as an impurity in the lattice from 3 up to 200 ppm leads to

THE EFFECT OF THE LASER-RADIATION POWER ON THE CHARACTERISTICS OF THE RAMAN LINE FOR DIAMOND SINGLE CRYSTALS

G. A. Gusakov^{1*}, M. P. Samtsov¹, E. C. Voropay² (¹A. N. Sevchenko Research Institute for Applied Physical Problems of Belarusian State University, 7 Kurchatov Str., Minsk, 220108, Belarus; e-mail: gga68@rambler.ru; ² Belarusian State University, Minsk, Belarus)

shifting of the Raman line maximum towards lower wave numbers by $\sim 0.08 \text{ cm}^{-1}$ and to its broadening by $\sim 0.23 \text{ cm}^{-1}$.

Keywords: *synthetic diamond single crystals, Raman scattering, power of laser radiation, sample temperature, impurities.*

Введение. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света — один из наиболее информативных методов диагностики структуры и фазового состава углеродных материалов, так как каждой аллотропной модификации углерода соответствуют четко определенные линии в спектрах КР. Для структурно совершенного монокристалла алмаза спектр первого порядка КР представляет собой узкую одиночную линию с максимумом на 1332.5 cm^{-1} и полушириной при комнатной температуре $\sim 1.7 \text{ cm}^{-1}$ [1]. В [1, 2] приведен подробный обзор по влиянию различных факторов на основные характеристики спектров КР монокристаллов природного и синтетического алмаза, а также CVD-алмазных пленок. На положение и полуширину основной линии в КР-спектре алмаза оказывают влияние внешнее давление, наличие внутренних напряжений, изотопический и примесный состав образца и др. Поэтому параметры этой линии могут служить мерой степени структурного совершенства образца. Вместе с тем в ряде случаев (например, при варьировании примесного состава образца) характерные изменения положения и полуширины основной линии КР, вызванные наличием в решетке алмаза атомов примеси, незначительны. Так, по данным [3—5], присутствие азота, который является основной примесью в монокристаллах как природного, так и синтетического алмаза, приводит к смещению максимума основной линии КР в низкочастотную область на величину от десятых долей до нескольких единиц cm^{-1} . При этом полуширина КР-линии алмаза увеличивается с концентрацией примеси азота [1, 5—7] и зависит от типа азотных дефектов [5]. Уширение линии может достигать $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$ при больших ($>1000 \text{ ppm}$) концентрациях азота. Изучение таких малых эффектов с помощью спектроскопии КР является сложной задачей, так как на параметры линии КР помимо наличия в решетке алмаза атомов примеси могут оказывать влияние другие факторы, воздействие которых превосходит примесный эффект. Следует отметить достаточно сильное влияние температуры образца на положение максимума основной КР-линии алмаза. По данным [8] увеличение температуры кристалла алмаза от 300 до 350 К приводит к смещению максимума линии КР в низкочастотную область на $\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$. Вместе с тем при анализе структуры монокристаллов алмаза методом КР температура образца, как правило, не контролируется.

Цель настоящей работы — анализ влияния разогрева лазерным пучком на характеристики КР-линии алмаза и разработка методики учета данного эффекта при определении примесей в образцах.

Объекты и методики исследований. Исследованы четыре образца монокристаллов синтетического алмаза с различным примесным составом. Монокристаллы алмаза выращены методом температурного градиента с использованием беспрессовых аппаратов типа “разрезная сфера” (БАРС-технология) [9]. Синтез кристаллов осуществлялся на мощностях РУП “Адамас БГУ” (Беларусь). Примесный состав образцов варьировался путем целенаправленного изменения условий кристаллизации.

Исследуемые образцы представляют собой плоскопараллельные пластины, вырезанные в плоскости (111). Толщина образцов 0.4—1.5 мм, линейные размеры от 3×3 до 5×5 мм. Уровень внутренних напряжений контролируется путем анализа двулучепреломления с помощью поляризационного микроскопа Р-113 (ЛОМО). В скрещенных поляризаторах все образцы имеют относительно однородную серую окраску, что свидетельствует об отсутствии в них заметных внутренних напряжений. Спектры поглощения в диапазоне 0.2—0.9 мкм зарегистрированы с помощью спектрофотометра Cary300 (Varian), спектры ИК поглощения — с помощью фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker). Примесный состав образцов определен по интенсивности полос поглощения, соответствующих примесным дефектам в решетке алмаза путем использования коэффициентов пропорциональности из [1]. Концентрация примеси выражена в единицах ppm, которые показывают количество атомов примеси в расчете на миллион атомов решетки.

Характеристики исследуемых образцов приведены на рис. 1 и в табл. 1. Образцы W1, Y1 и Y16 содержат примесь азота в форме одиночных атомов в положении замещения (С-дефект). Концентрация примеси в образцах 3—200 ppm. Образец W1 с малым количеством примесей полностью прозрачен в видимом диапазоне спектра. Для образцов Y1 и Y16 с высоким содержанием С-дефектов в видимом диапазоне наблюдается край примесного поглощения вблизи 450 нм, в результате чего образцы окрашиваются в насыщенный желтый цвет. Образец B6, содержащий примесь бора в узлах ре-

шетки алмаза, характеризуется сильным поглощением света в красной и ближней ИК областях спектра, интенсивность которого уменьшается в коротковолновой области. Из табл. 1 видно, что коэффициент поглощения отобранных образцов на длине волны возбуждения КР ($\lambda = 514.5$ нм) изменяется в диапазоне $0.75\text{—}17$ см⁻¹.

Т а б л и ц а 1. Оптические характеристики образцов

Образец	Тип примеси	n , ppm	l , мм	S , мм ²	$\alpha_{\lambda = 481.5 \text{ нм}}$, см ⁻¹	$\alpha_{\lambda = 514.5 \text{ нм}}$, см ⁻¹	$\alpha_{\lambda = 552.4 \text{ нм}}$, см ⁻¹
W1	Азот	3	1.1	33	0.87	0.75	0.7
Y1	Азот	161	1.05	70	10.5	4.0	2.1
Y16	Азот	200	0.4	17	12.9	4.8	2.1
B6	Бор	19	1.5	45	14.5	17.0	20.4

П р и м е ч а н и е: n — концентрация примеси, l — толщина образца, S — площадь поверхности образца, α — коэффициент поглощения.

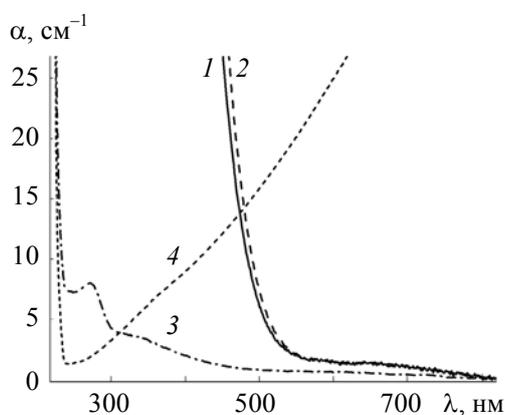


Рис. 1. Спектры поглощения образцов Y1 (1), Y16 (2), W1 (3) и B6 (4) в УФ и видимом диапазонах

Спектры КР зарегистрированы при комнатной температуре с помощью КР-спектрометра модели 1403 фирмы Spex, оснащенного двойным монохроматором и охлаждаемым до $T = 243$ К ФЭУ R928. В области ~ 500 нм разрешение спектрометра 0.15 см⁻¹. Регистрация спектров осуществлялась в геометрии обратного рассеяния. Возбуждение проводилось излучением Ar⁺-лазера на $\lambda = 514.5$ нм. Возбуждающий пучок фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром ~ 10 мкм. Мощность лазерного излучения регистрировалась измерителем мощности LM2 и варьировалась путем установки нейтральных светофильтров НС в диапазоне $480\text{—}70$ мВт, средняя плотность мощности в лазерном пятне изменялась от 89 до 611 кВт/см². Спектральная полуширина щелей спектрометра устанавливалась 0.25 см⁻¹. Для исключения влияния состояния поляризации регистрируемого излучения перед входной щелью спектрометра устанавливался деполяризатор (scrambler). Калибровка по спектральной чувствительности системы из регистрирующего монохроматора и фотоумножителя проводилась по стандартной методике [10] с помощью эталонных ламп: 200-Вт вольфрамово-галогенной лампы типа Q6.6A/T4QIIСL (модель 220 А) и вольфрамовой лампы СИ6-40 (при яркостных температурах 2000 и 2400 К). Параметры регистрируемых КР-линий алмаза определялись путем аппроксимации экспериментальных данных функцией Лоренца с помощью программного пакета Origin7. Измерения проводились при нормальных атмосферных условиях и температуре $293\text{—}296$ К. В большинстве экспериментов алмазные пластины лежали на поверхности дюралюминиевого предметного столика спектрометра. Для улучшения теплоотвода некоторые образцы зажимались между двумя массивными алюминиевыми пластинами с отверстием диаметром 1.5 мм для пропускания светового излучения.

Как указано выше, характерное изменение положения основной линии КР, вызванное наличием примесей в решетке алмаза, составляет несколько десятых долей см⁻¹. Для определения точного положения КР-линии алмаза использован подход, основанный на последовательной регистрации Stokesовой и антиStokesовой компонент КР-спектра. Энергия фонона, на котором происходит рассеяние, определяется выражением

$$\hbar\omega_0 = (E_{AS} - E_S)/2, \quad (1)$$

где E_{AS} и E_S — энергии, соответствующие максимумам антистоксовой и стоксовой компонент спектра. Благодаря симметрии стоксовой и антистоксовой компонент спектра КР относительно возбуждающей лазерной линии использование выражения (1) позволяет ослабить требования к климатическим условиям эксперимента и существенно повысить точность определения положения максимума КР-линии. Так, по данным [11] использование данного подхода позволяет определять положение максимума КР-полосы алмаза с точностью не хуже 0.05 см^{-1} .

В настоящей работе воспроизводимость параметров спектрометра проверена путем серии последовательных измерений (не менее 15), выполненных для одного и того же образца. Исследовались образцы Y1 и W1. Для обоих образцов положение максимума линии, определенное с помощью (1), оставалось постоянным, несмотря на значительные изменения E_{AS} и E_S , связанные, скорее всего, с изменением температуры в помещении за счет тепла, выделяемого размещенной в лаборатории аппаратурой. Стандартное отклонение при определении положения максимума КР-линии 0.04 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведены зависимости положения максимума и полуширины основной линии КР от мощности лазерного излучения. Видно, что максимум линии смещается в низкочастотную область с ростом мощности лазерного излучения (рис. 2, а). Особенно сильно этот эффект выражен для образцов B6 и Y16, у которых высокие коэффициенты поглощения на $\lambda = 514.5 \text{ нм}$. Максимальный сдвиг линии для них достигает $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$ при мощности лазерного излучения 480 мВт. Полученные данные свидетельствуют о наличии заметного разогрева образцов возбуждающим излучением. Приведенные на рис. 2, а экспериментальные результаты не позволяют сделать однозначного вывода о влиянии примесных атомов в решетке алмаза на положение максимума основной линии КР, поскольку наличие примесей в решетке алмаза, по-видимому, приводит к увеличению поглощения кристаллом лазерного излучения и, как следствие, к увеличению его разогрева. При этом влияние разогрева образца лазерным пучком на положение максимума основной линии КР существенно превосходит примесный эффект.

Из рис. 2, б следует, что полуширина основной линии КР алмаза увеличивается с ростом мощности возбуждающего лазерного излучения. Приведенные экспериментальные зависимости могут быть разбиты на две группы: первая — образцы Y1 и Y16, вторая — образцы W1 и B6. Для выделенных групп зависимости имеют схожую форму, но смещены друг относительно друга по полуширине. Очевидно, что сдвиг обусловлен различным содержанием атомов примеси в образцах. Из полученных данных следует, что увеличение содержания примеси азота с 3 (образец W1) до 200 ppm (Y16) приводит к уширению основной линии КР на $\sim 0.2 \text{ см}^{-1}$. Уширение же линии за счет разогрева образцов при увеличении мощности лазерного излучения от 70 до 480 мВт составляет $0.1\text{—}0.15 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, при достаточно больших мощностях возбуждающего излучения влияние разогрева образца лазерным пучком на полуширину основной линии КР алмаза сравнимо с влиянием примеси.

Из приведенных данных следует, что при исследовании структуры алмаза с помощью спектроскопии КР необходимо обязательно контролировать разогрев образца лазерным пучком и учитывать его при анализе результатов эксперимента. Для контроля разогрева образцов, на наш взгляд, удобно

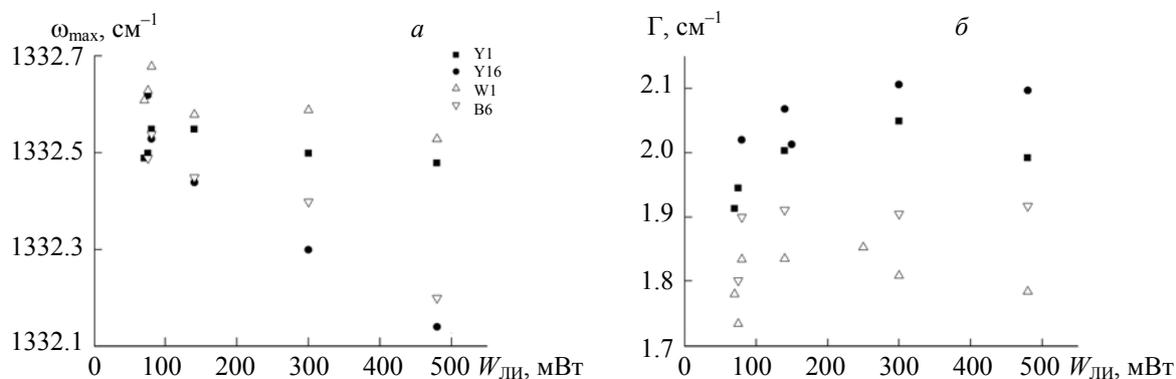


Рис. 2. Зависимость положения максимума (а) и полуширины (б) основной КР-линии образцов монокристаллов синтетического алмаза от мощности возбуждающего лазерного излучения с $\lambda = 514.5 \text{ нм}$

использовать метод, основанный на сравнении интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра КР [2, 8, 12]. Температура образца определяется из выражения:

$$I_S/I_{AS} = [(\omega_i - \omega_0)/(\omega_i + \omega_0)]^4 f(\omega) \exp(\hbar\omega_0/kT), \quad (2)$$

где I_S и I_{AS} — интенсивности стоксовой и антистоксовой линий; $f(\omega)$ — коэффициент, учитывающий различия спектральной чувствительности прибора на частотах стоксовой и антистоксовой линий; ω_i — частота возбуждающего лазерного излучения; ω_0 — частота соответствующего фона. По данным [8, 12], использование выражения (2) позволяет определять температуру образца с точностью не хуже 10 К в диапазоне 273—750 К [12] или даже до 1300 К [8]. При $T < 273$ К вследствие низкой интенсивности антистоксовой компоненты корректное определение отношения I_S/I_{AS} затруднено. При высоких температурах выражение (2) дает заниженные значения. Описанный метод имеет очевидные преимущества, поскольку позволяет контролировать температуру непосредственно в исследуемой области образца.

В настоящей работе применимость выражения (2) проверена путем серий последовательных измерений для одного и того же образца. Исследованы образцы W1 и Y1. Для каждого из образцов выполнено не менее 15 измерений. Мощность возбуждающего лазерного излучения 70 мВт (90 кВт/см²). В результате обработки результатов измерений с использованием выражения (2) для образца Y1 получено среднее значение температуры $T = 287.5 \pm 3.1$ К, а для образца W1 — $T = 296.5 \pm 2.7$ К. При этом температура в помещении 293—295 К при регистрации спектров образца Y1 и 295—296 К — при исследовании образца W1. Очевидно, что определенная по спектральным данным температура образца Y1 занижена. Следует учитывать, что коэффициенты поглощения на частоте испускания стоксовой и антистоксовой компонент для указанных образцов имеют значительные отличия (табл. 1). При регистрации спектров КР в геометрии обратного рассеяния в спектрометр попадает и анализируется рассеянное со всей толщины образца излучение. Поэтому интенсивность сигнала КР от поглощающих кристаллов может быть описана выражением [13]:

$$I = [1 - \exp(-(S + \alpha_1 + \alpha_2)L)] I_0 S / (S + \alpha_1 + \alpha_2), \quad (3)$$

где S — эффективность КР; α_1 и α_2 — коэффициенты поглощения образца на длинах волн падающего и рассеянного света; I_0 — интенсивность падающего света; L — толщина образца. С учетом того что эффективность КР при обычных условиях мала (существенно меньше $(\alpha_1 + \alpha_2)$), выражение (3) можно преобразовать к виду

$$I = [1 - \exp(-(\alpha_1 + \alpha_2)L)] I_0 S / (\alpha_1 + \alpha_2). \quad (4)$$

Согласно [14], эффективность КР для стоксовой компоненты:

$$S = \frac{3\hbar N^2 \omega_S^4}{2\pi c^4 \rho \omega_0} |\alpha_{z,y,x}|^2 (n_0 + 1). \quad (5)$$

Здесь ω_S — частота рассеянного излучения; ω_0 — частота рассеивающего фона; N — число элементарных ячеек на единицу объема кристалла; ρ — плотность кристалла; $|\alpha_{z,y,x}|$ — тензор поляризуемости кристалла; n_0 — распределение Бозе—Эйнштейна:

$$n_0 = [\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1]^{-1}. \quad (6)$$

Выражение для эффективности антистоксовой компоненты спектра аналогично (4), но член $(n_0 + 1)$ заменяется на n_0 .

С учетом того что частоты стоксовой и антистоксовой компонент спектра $(\omega_i - \omega_0)$ и $(\omega_i + \omega_0)$, выражения (4)—(6) позволяют записать соотношение интенсивностей указанных компонент:

$$I_S/I_{AS} = K [(\omega_i - \omega_0)/(\omega_i + \omega_0)]^4 f(\omega) \exp(\hbar\omega_0/kT),$$

$$K = \left(\frac{\alpha_i + \alpha_{AS}}{\alpha_i + \alpha_S} \right) \left(\frac{1 - \exp\{-(\alpha_i + \alpha_S)L\}}{1 - \exp\{-(\alpha_i + \alpha_{AS})L\}} \right), \quad (7)$$

где α_i , α_S и α_{AS} — коэффициенты поглощения на длине волны возбуждающего лазерного излучения и на частотах, соответствующих стоксовой и антистоксовой компонентам спектра. В ряде случаев (например, для структурно совершенных кристаллов алмаза типа Па или Ia), когда коэффициенты поглощения на частотах стоксовой и антистоксовой компонент спектра равны, выражение (7) сво-

дится к выражению (2). В [8, 12] рассмотрены именно такие случаи. В нашем эксперименте для образца Y1 значения α_S и α_{AS} различаются более чем в пять раз (табл. 1), поэтому формула (2) для него не применима. Коэффициенты K для образцов W1 и Y1, пересчитанные с использованием выражения (7), равны 1.01 и 1.26. С учетом приведенных соображений уточненное среднее значение температуры для образца W1 составляет 296.9 ± 2.7 К, для образца Y1 298.4 ± 2.9 К. Полученные результаты выглядят логичными. Разогрев образцов лазерным пучком ΔT в условиях эксперимента невелик — ~ 1.5 К для образца W1 и ~ 4.5 К для образца Y1. Малые значения ΔT обусловлены высокой теплопроводностью образцов и относительно низкой мощностью (70 мВт) возбуждающего лазерного излучения. Несколько больший разогрев образца Y1 связан с тем, что он имеет больший коэффициент поглощения на длине волны лазерного излучения по сравнению с W1. Таким образом, выражение (2), которое довольно широко используется, не позволяет корректно определять температуру для поглощающих свет образцов. В этих случаях необходимо использовать более общее выражение (7), которое учитывает реальный спектр поглощения образца. По нашим оценкам, выражение (7) позволяет определять абсолютные значения температуры образцов с точностью ~ 3 К в температурном интервале вблизи 300 К.

В описанном выше эксперименте использована минимальная мощность лазерного излучения, которая в наших условиях позволяла надежно регистрировать антистоксову компоненту КР-спектра алмаза. Однако в большинстве известных экспериментов (см., например, [5—7]), выполненных на схожем оборудовании, для возбуждения КР-спектра использовано излучение значительно большей мощности (~ 200 —300 мВт). При таких условиях разогрев образцов лазерным пучком увеличивается и может влиять на положение и полуширину основной линии КР. Для оценки влияния разогрева проведен анализ экспериментальных данных для исследуемых образцов при различных мощностях возбуждающего лазерного излучения. Результаты, полученные с использованием (7), приведены на рис. 3, а. Видно, что для всех образцов температура увеличивается с ростом мощности лазерного излучения. Однако эффективность разогрева лазерным пучком существенно различается для разных образцов. Максимальный разогрев наблюдается для образцов B6 и Y16 и достигает 40—45 К при мощности лазерного излучения 480 мВт. Для образцов Y1 и W1 разогрев заметно ниже и не превышает 10 К при максимальной мощности. Различия связаны с тем, что образцы имеют различные коэффициенты поглощения на $\lambda = 514.5$ нм, а также разную толщину (табл. 1), т. е. различается доля поглощаемой мощности лазерного излучения, идущая непосредственно на разогрев образца. Исходя из этого проанализированы зависимости разогрева образцов от поглощенной мощности лазерного излучения. Мощность, поглощаемая образцом, рассчитана как

$$P_{\text{abs}} = P_0(1 - R)[1 - \exp(-\alpha_i L)], \quad (8)$$

где P_0 — мощность падающего лазерного пучка; R — коэффициент отражения алмаза на длине волны падающего лазерного излучения; α_i — коэффициент поглощения образца на длине волны падающего лазерного излучения; L — толщина образца. Для $\lambda = 514.5$ нм коэффициент отражения на границе раздела алмаз—воздух 0.174 [1]. Полученные зависимости приведены на рис. 3, б. Видно, что различия зависимостей изменения температуры образцов от поглощенной мощности лазерного излучения сохраняются. По-видимому, на эффективность разогрева образцов существенное влияние оказывает их размер. Поскольку эффективность отвода тепла от нагретого тела пропорциональна площади его поверхности, в условиях нашего эксперимента образец меньшей площади при прочих равных условиях должен разогреваться сильнее. Данный эффект хорошо проявляется при сравнении характеристик образцов Y1 и Y16. Из табл. 1 следует, что для образцов Y1 и Y16 площадь поверхности различается в ~ 4 раза (70 и 17 мм²). Из рис. 3, б видно, что для образца Y16 наклон зависимости температуры от поглощенной мощности значительно больше, чем для образца Y1. Вместе с тем для образцов W1 и B6, которые имеют близкие площади поверхности, экспериментальные точки находятся практически на одной кривой.

Наличие таких зависимостей от размера образца указывает на то, что для монокристаллов алмаза разогрев образца лазерным пучком имеет объемный, а не локальный характер. Для проверки данного предположения описанный эксперимент по влиянию мощности лазерного излучения на разогрев монокристаллов синтетического алмаза в процессе регистрации спектров КР повторялся, но при этом исследуемые образцы зажимались между двумя массивными алюминиевыми пластинами с отверстием диаметром 1.5 мм для пропускания светового излучения. Наличие такого дополнительного радиатора привело к снижению определяемого по формуле (7) разогрева образцов в 3—4 раза по сравне-

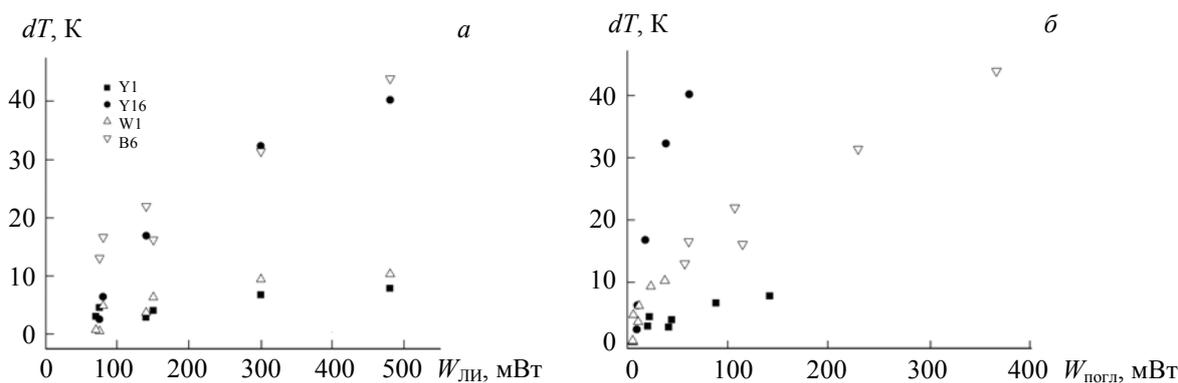


Рис. 3. Зависимость разогрева образцов от общей (а) и поглощенной образцом мощности (б) возбуждающего лазерного излучения

нию с предыдущим экспериментом, в котором кристаллы свободно лежали на предметном столике спектрометра. Кроме того, для образца В6 с помощью термопары проведены независимые измерения температуры в стороне от оси возбуждающего лазерного пучка. Спай ХА-термопары механически плотно прижимался к поверхности пластины на расстоянии ~ 1.5 мм от оси лазерного пучка. При увеличении мощности лазерного излучения наблюдался закономерный рост термоЭДС. Температура образца устанавливалась в течение 10—15 с, регистрация спектра осуществлялась за 250 с. Температуры, определенные с помощью термопары, на 3—4 К ниже значений, полученных из сопоставления интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент спектра с использованием выражения (7). На основании приведенных выше экспериментальных данных можно заключить, что благодаря высокой теплопроводности алмаза происходит эффективный отвод тепла на весь объем кристалла из области воздействия на него лазерного излучения и образец разогревается относительно равномерно. Следовательно, изменения параметров спектра КР алмаза вызваны повышением температуры не в локальной области воздействия лазерного излучения на кристалл, а во всем объеме образца.

Корректность использованных методик для определения положения максимума полосы и температуры образцов может быть оценена путем сравнения полученных температурных зависимостей полуширины и положения максимума основной КР-линии алмаза с известными экспериментальными и теоретическими результатами. Влияние температуры образца на параметры основной линии КР достаточно хорошо изучено [1]. Существует более десятка экспериментальных работ (см., например, [8, 15, 16]), где определены изменения положения и полуширины КР-линии алмаза в температурном интервале 14—2300 К. В [17, 18] рассмотрены различные теоретические модели, которые предложены для описания распада оптического фонона из центра зоны Бриллюэна. В большинстве случаев задача не поддается аналитическому решению. Наибольшее распространение для описания формы полосы КР получила упрощенная модель Клеменса [19], в которой рассматривается распад оптического фонона на два акустических фонона, относящихся к одной и той же ветви, но имеющих противоположные импульсы. В этом случае зависимость полуширины линии КР от температуры $\Gamma(T)$ может быть описана простым выражением

$$\Gamma(T) = \Gamma_0(1 + 2/[\exp(\hbar\omega_0/2kT) - 1]), \quad (9)$$

где Γ_0 и $\hbar\omega_0$ — полуширина линии и энергия фонона из центра зоны Бриллюэна при $T = 0$ К; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Поскольку для ангармонического приближения действительная и мнимая части собственной энергии фонона связаны соотношением Крамерса—Кронига, то температурный сдвиг линии КР от положения, соответствующего нулевой температуре $\Delta\omega(T)$, должен описываться той же зависимостью, но с противоположным знаком:

$$\Delta\omega(T) = -A(2/[\exp(\hbar\omega_0/2kT) - 1]), \quad (10)$$

где A — постоянная, зависящая от особенностей дисперсионных кривых образца. В [17] показано, что выражения (9) и (10) хорошо описывают экспериментальные результаты, полученные как непосредственно в [17], так и в ряде более ранних работ (например, [16, 20]).

На рис. 4 приведены полученные из экспериментальных данных температурные зависимости положения максимума и полуширины основной линии КР для исследуемых монокристаллов синтетического алмаза и рассчитанные по (9) и (10) параметры. Из рис. 4, *а* видно, что экспериментально зарегистрированное смещение основной линии КР алмаза с увеличением температуры образца хорошо описывается выражением (10) при $A = 9.6 \text{ см}^{-1}$. Значения ω_0 зависят от содержания примеси в образцах. Для кристаллов с низким содержанием примесей, относящихся к типу Па, $\omega_0 = 1333.44 \text{ см}^{-1}$. Увеличение содержания примеси азота с 3 (образец W1) до 200 ppm (Y16) приводит к уменьшению ω_0 на $\sim 0.08 \text{ см}^{-1}$.

Аналогичная картина наблюдается для полуширины линии (рис. 4, *б*). Экспериментальные зависимости полуширины линии от температуры достаточно хорошо согласуются с данными, рассчитанными по (9). Параметр Γ_0 увеличивается с ростом содержания примесей в кристаллах. Для кристаллов типа Па $\Gamma_0 = 1.64 \text{ см}^{-1}$. Увеличение содержания примеси азота с 3 до 200 ppm приводит к уширению основной КР-линии алмаза на $\sim 0.23 \text{ см}^{-1}$, что коррелирует с экспериментальными данными [5].

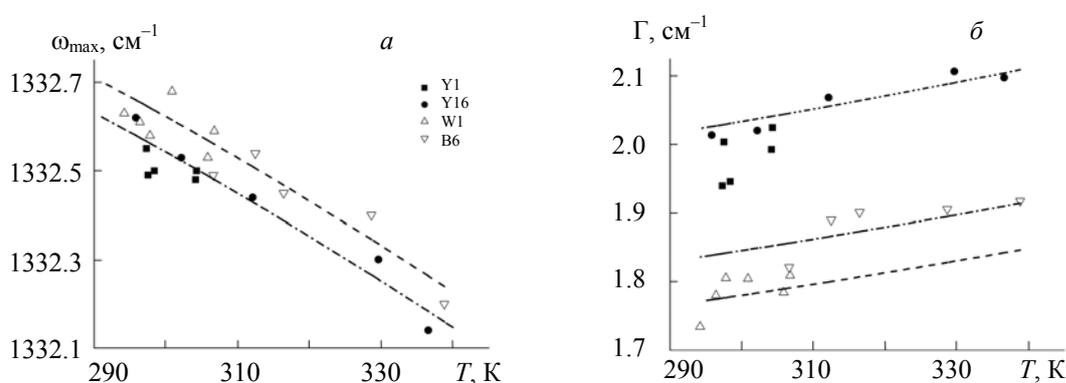


Рис. 4. Зависимости положения максимума (*а*) и полуширины (*б*) основной КР-линии от температуры различных образцов синтетического алмаза; линии — теоретические предсказания модели [19]: *а* — формула (10) при $A = 9.5 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_0 = 1333.44$ и 1333.36 см^{-1} ; *б* — формула (9) при $\Gamma_0 = 1.64, 1.70$ и 1.87 см^{-1}

Хорошее согласие полученных температурных зависимостей полуширины и положения максимума основной КР-линии алмаза с известными экспериментальными и теоретическими данными подтверждает справедливость используемых методик для определения указанных параметров. Кроме того, анализ подобных температурных зависимостей для образцов с различным примесным составом в решетке алмаза позволяет разделять эффекты влияния температуры и примеси на параметры основной линии КР монокристалла.

Заключение. Для диапазона мощностей лазерного излучения 70—480 мВт (90—600 кВт/см²), который, как правило, используется для возбуждения спектров комбинационного рассеяния алмаза, возможен разогрев образцов до нескольких десятков градусов, что приводит к сдвигу максимума линии КР алмаза на $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$ и росту полуширины полосы КР монокристаллов до $\sim 0.15 \text{ см}^{-1}$. Эффективность разогрева образцов определяется их оптической плотностью на длине волны анализирующего лазерного излучения и их геометрией, а также условиями теплоотвода от поверхности образцов в процессе измерений. Благодаря высокой теплопроводности алмаза происходит эффективный отвод тепла на весь объем кристалла из области воздействия на него лазерного излучения и образец разогревается относительно равномерно.

Для кристаллов с высоким коэффициентом поглощения на длине волны лазерного излучения влияние разогрева образца лазерным пучком на параметры основной линии комбинационного рассеяния алмаза сравнимо или даже превосходит влияние примесей. Показано, что для корректного определения температуры алмаза путем сравнения параметров стоксовой и антистоксовой составляющих спектра необходимо учитывать поглощение кристалла на частоте испускания указанных компонент. Согласно полученным экспериментальным данным, такая методика позволяет контролировать температуру образцов в процессе измерений с точностью $\sim 3 \text{ К}$, а также обеспечивает точность

определения положения максимума линий КР не хуже 0.05 см^{-1} . Показано, что анализ температурных зависимостей положения максимума и полуширины линии КР алмазов с разным примесным составом позволяет разделять влияние температуры и примесный эффект. Так, для исследуемых образцов монокристаллов синтетического алмаза увеличение содержания примеси азота в решетке алмаза с 3 до 200 ppm приводит к сдвигу максимума линии КР в низкочастотную область на $\sim 0.08 \text{ см}^{-1}$ и ее уширению на $\sim 0.23 \text{ см}^{-1}$.

- [1] **A. M. Zaitsev.** Optical Properties of Diamond: a Data Handbook, Berlin, Springer (2001)
- [2] **S. Praver, R. J. Nemanich.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **362** (2004) 2537—2565
- [3] **T. A. Nachal'naya, V. D. Andreyev, E. V. Gabrusenok.** Diamond and Relat. Mater., **3** (1994) 1325—1328
- [4] **H. Guo-Feng, J. Xiao-Peng, L. Yong, H. Mei-Hua, L. Zhan-Chang, Y. Bing-Min, M. Hong-An.** Chin. Phys. B, **20**, N 7 (2011) 078103
- [5] **N. V. Surovtsev, I. N. Kupriyanov, V. K. Malinovsky, V. A. Gusev, Yu. N. Pal'yanov.** J. Phys.: Condens. Matter, **11** (1999) 4767—4774
- [6] **Г. А. Гусаков, М. П. Самцов, Е. С. Воропай, В. С. Соловьев, А. Н. Деменченко.** Журн. прикл. спектр., **68**, № 5 (2001) 612—616 [**G. A. Gusakov, M. P. Samtsov, E. S. Voropai, V. S. Solov'ev, A. N. Demenshchenok.** J. Appl. Spectr., **68** (2001) 799—805]
- [7] **H. Hanzawa, N. Umemura, Y. Nisida, H. Kanda, M. Okada, M. Kobayashi.** Phys. Rev. B, **54** (1996) 3793—3799
- [8] **H. Herchen, M. A. Cappelli.** Phys. Rev. B, **43** (1991) 11740—11744
- [9] **Ю. Н. Пальянов, И. Ю. Малиновский, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков, А. И. Чепуров, А. А. Годовиков, Н. В. Соколев.** Докл. АН СССР, **315**, № 5 (1990) 1221—1224
- [10] **С. Паркер.** Фотолюминесценция растворов, Москва, Мир (1972)
- [11] **W. Trzeciakowski, J. Martinez-Pastor, A. Cantarero.** J. Appl. Phys., **82** (1997) 3976—3982
- [12] **J. B. Cui, K. Amtmann, J. Ristein, L. Ley.** J. Appl. Phys., **83** (1998) 7929—7933
- [13] **R. Loudon.** J. Phys., **26** (1965) 677—683
- [14] **H. M. J. Smith.** Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **241**(1948) 105—145
- [15] **E. S. Zouboulis, M. Grimsditch.** Phys. Rev. B, **43** (1991) 12490—12493
- [16] **E. Anastassakis, H. C. Hwang, C. H. Perry.** Phys. Rev. B, **4** (1971) 2493—2497
- [17] **M. S. Liu, L. A. Bursill, S. Praver, R. Beserman.** Phys. Rev. B, **61** (2000) 3391—3395
- [18] **N. V. Surovtsev, I. N. Kupriyanov.** J. Raman Spectrosc., **46** (2015) 171—176
- [19] **P. G. Klemens.** Phys. Rev., **148** (1966) 845—848
- [20] **W. J. Borer, S. S. Mitra, K. V. Namjoshi.** Solid State Commun., **9** (1971) 1377—1381