

Спектральная эллипсометрия наноалмазного композита

© С.Г. Ястребов[¶], С.К. Гордеев*, М. Гаррига⁺, И.А. Алонсо⁺, В.И. Иванов-Омский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* ФГУП „Центральный научно-исследовательский институт материалов“,
191014 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Барселонский институт материаловедения,
08193 Беллатерра, Испания

(Получена 22 ноября 2005 г. Принята к печати 7 декабря 2005 г.)

Методы спектральной эллипсометрии применены для анализа оптических свойств наноалмазного композита в диапазоне энергий фотонов 1.4–5 эВ, характерных для π – π^* -переходов в аморфном углероде. Нанокompозит синтезировался формовкой порошка наноалмаза и последующим связыванием алмазных наночастиц пироуглеродом за счет гетерогенной химической реакции разложения метана. Восстановлена дисперсия мнимой и действительной частей диэлектрической функции. Показано, что мнимую часть диэлектрической функции можно представить как сумму двух компонент, порождаемых двумя типами оптических переходов π – π^* . Максимальный вклад переходов первого и второго типов проявляется при энергиях 2.6 и 5.6 эВ соответственно, что при переходе к оптической плотности дает энергии 2.9 и 6.11 эВ. Установлено, что основные особенности нормированной оптической плотности наноалмазного композита и поли(пара-фениленвинилена) практически совпадают. Определена энергия σ + π -плазмона пироуглеродной составляющей наноалмазного композита, 24.2 эВ, на основании этого значения сделана оценка плотности матрицы пироуглерода, которая оказалась равной 2 г/см³. С использованием представлений об оптимальном заполнении элементарного объема атомами углерода в аморфном материале такой плотности восстановлен аллотропный состав матрицы пироуглерода.

PACS: 78.20.Ci, 78.66.Sq, 77.84.Df

1. Введение

В последние годы проявляется большой интерес к разработке и исследованию углеродных наноматериалов. Одно из направлений работ — создание и изучение композиционных наноматериалов. Возможно получение углеродных нанокompозитов с использованием порошков наноалмаза. Метод получения состоит в том, что сформованную из порошка наноалмаза заготовку обрабатывают в среде углеводородов, синтезируя тем самым пироуглеродную матрицу, связывающую наноалмазные частицы в единый композит [1,2]. Такие материалы получили название „наноалмазный композиционный материал“ (NDC) [3,4]. Материалы имеют высокую пористость (50–65%), которая активна в процессах сорбции низкомолекулярных веществ. NDC обладают полупроводниковым характером проводимости, зависящим от содержания в них пироуглерода. Свойства материалов описаны в [3,4].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании дисперсии оптических констант NDC.

Проблема восстановления оптических констант из экспериментальных данных может быть решена при использовании эллипсометрических методов [5]. В настоящей работе восстановлены оптические константы объемных образцов наноалмазного композита по результатам эллипсометрического исследования.

С учетом того обстоятельства, что в состав материала входит пироуглерод, структура которого в значительной

степени сформирована атомами углерода в состоянии гибридизации sp^2 , измерения производились в области оптических переходов, характерной для графитоподобных типов углерода, 1–5 эВ.

2. Методика эксперимента

Для исследования были выбраны образцы материала NDC-30 [3,4]. Они характеризуются объемным содержанием наноалмаза 28%, пироуглерода 15%. Пористость материала составляет величину 57%. Средняя толщина слоя пироуглерода на поверхности частиц наноалмаза составляет 0.6 нм, а средний размер зерен наноалмаза 4 нм. Относительно высокая прочность материала NDC-30 (более 10 МПа при изгибе) позволила отполировать поверхность образца (диаметр 20 мм, толщина 1 мм) до уровня, необходимого для эллипсометрических измерений.

Измерения поляризационных углов проводились с использованием эллипсометра с вращающимся поляризатором. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощностью 75 Вт. Для детектирования оптического сигнала использовался многоканальный фотоумножитель, расположенный у выходной щели решеточно-призмного монохроматора с фокусным расстоянием 750 мм. Описываемая установка позволяет проводить исследования в спектральном диапазоне 1.4–5.1 эВ с разрешением менее 1 мэВ. Спектральная зависимость эллипсометрических углов Ψ и Δ снималась в указанном спектральном диапазоне с шагом 20 мэВ при угле падения 65°.

[¶] E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры эллипсометрических углов исследованных образцов. На рис. 2 представлена дисперсия мнимой (κ'') и действительной (κ') частей диэлектрической функции, восстановленная в приближении отражения света от границы раздела двух сред [5].

Из рис. 1 видно, что максимальное значение энергии, доступное в эксперименте, не превосходит энергии фотона, соответствующей краю оптического поглощения алмаза и равной 5.25 эВ [6]. Поскольку оптические переходы в наноалмазе не должны проявляться в доступном спектральном диапазоне, предлагаемый в работе подход основан на сравнении экспериментальных данных со спектральной зависимостью мнимой части диэлектрической функции пироуглерода. Для этого предположим, что строение пироуглерода по многом схоже со строением аморфного углерода (*a-C*). Известно, что электроны двух подсистем, π и σ , определяют вклад в поглощение *a-C* [7]. Далее мы примем упрощающее предположение, впервые сделанное в работе [7] и касающееся симметрии оптических переходов в аморфном углероде (*a-C*). Будем считать, что переходы из занятых состояний в сво-

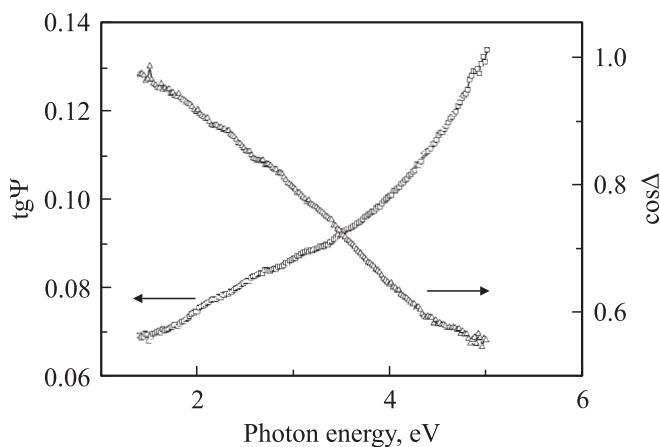


Рис. 1. Эллипсометрические углы Ψ , Δ для образца наноалмазного композита.

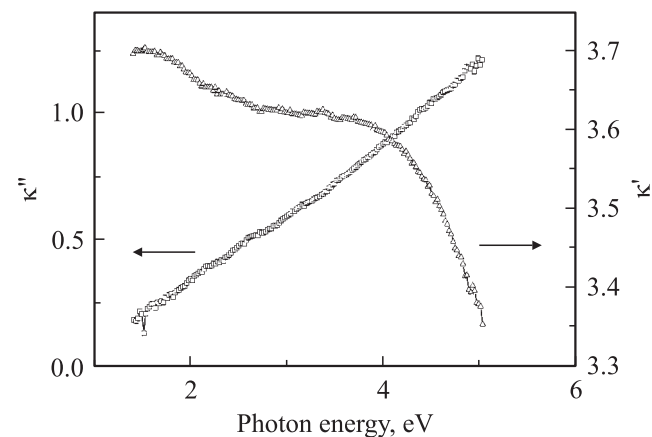


Рис. 2. Дисперсия действительной и мнимой частей диэлектрической функции для образца наноалмазного композита.

бодные π -электронов ($\pi-\pi^*$) и σ -электронов ($\sigma-\sigma^*$) определяют зависимость мнимой части диэлектрической функции от энергии фотонов. Известно [7], что переходы ($\pi-\pi^*$) и переходы ($\sigma-\sigma^*$) происходят в перекрывающихся лишь частично спектральных диапазонах: при энергиях $0 \lesssim \varepsilon \lesssim 8$ эВ и $\varepsilon \gtrsim 8$ эВ соответственно. Это дает основание рассматривать экспериментально наблюдаемый спектр мнимой части диэлектрической функции как наложение спектров нескольких переходов типа $\pi_j-\pi_j^*$, $j = 1, \dots, n$.

Для этого случая суммарный диэлектрический отклик *a-C* можно записать в виде

$$\kappa'' = \sum_{j=1}^n \kappa_j'' \quad (1)$$

Здесь κ_j'' — вклад переходов j -типа в мнимую часть диэлектрической функции.

Как было показано нами ранее [8], зависимость мнимой части диэлектрической функции κ_j от энергии фотона ε для *a-C* имеет вид

$$\begin{aligned} \kappa_j''(\varepsilon) &= \frac{A_j}{\varepsilon^2} \exp\left[-\frac{(2E_{Gj} + E_{gj} - \varepsilon)^2}{4s_j^2}\right] \\ &\times \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon - E_{gj}}{2s_j}\right), \quad \varepsilon \geq E_{gj}, \\ \kappa_j''(\varepsilon) &= 0, \quad \varepsilon < E_{gj}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь A_j — константа, E_{Gj} — значение энергии, при которой плотность состояний электронов достигает максимального значения, s_j — величина, характеризующая степень размытия функции плотности состояний, E_{gj} — величина энергетического зазора между занятыми и свободными состояниями электронного спектра [9]. Выражения (1) и (2) можно использовать для оценки вклада переходов различных типов в диэлектрический отклик алмазного нанокомпозита. Результаты такой оценки, выполненной с использованием метода наименьших квадратов (МНК), представлены на рис. 3. С помощью МНК определялись численные значения переменных A_j , E_{Gj} , s_j , E_{gj} ($j = 1, \dots, n$), входящие в выражения (1) и (2), т.е. относительно этих параметров минимизировался функционал невязки вида

$$\begin{aligned} F(n; A_1, \dots, A_n; E_{G1}, \dots, E_{Gn}; s_1, \dots, s_n; E_{g1}, \dots, E_{gn}) \\ = \sum_i \left(\sum_{j=1}^n \kappa_j''(\varepsilon_i) - \kappa_i'' \right)^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь i — номер экспериментальной точки на кривой $\kappa''(\varepsilon)$, $i = 0, \dots, 181$.

Расчет, проведенный в предположении, что только один тип переходов ($n = 1$) вносит вклад в диэлектрический отклик исследуемого материала, представлен на рис. 3. Численные значения переменных, индексы которых в данном случае опущены, приведены в подписи к рисунку. Из рисунка видно, что в области значений энергии $\varepsilon = 1.4-3$ эВ расчетная кривая, полученная с помощью подстановки подгоночных параметров в вы-

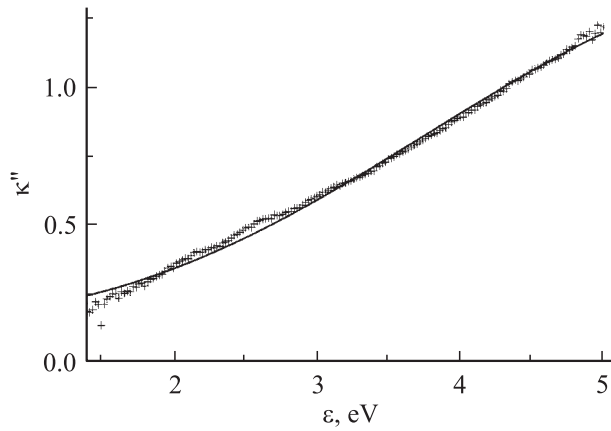


Рис. 3. Экспериментальные данные рис. 2 (точки) в сравнении с расчетом согласно (1), (2). Параметры расчета: $n = 1$, $E_g = 0$ эВ, $E_G = 3.9$ эВ, $A = 67$ эВ², $s = 1.55$ эВ.

ражения (1), (2) значительно отклоняется от экспериментальных данных. Поэтому был выполнен также расчет для $n = 2$. Рассчитанные для этого случая значения искомых параметров приведены в таблице. На рис. 4 сплошной линией показан результат расчета, выполненного с помощью выражений (1) и (2) после подстановки в них параметров из таблицы для $j = 1$ и $j = 2$. Видно хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Из рис. 4 видно, что вклад оптических переходов $j = 1$ максимален при энергии 2.6 эВ, а для $j = 2$ энергия максимума 5.62 эВ.

Параметры расчета κ''

j	$A_j, \text{эВ}^2$	$E_{gj}, \text{эВ}$	$E_{Gj}, \text{эВ}$	$s_j, \text{эВ}$
1	1.95	0.5	1.33	0.67
2	47.56	0	3.25	1.09

Сравним спектральную зависимость оптической плотности для двух типов оптических переходов в NDC с аналогичной экспериментальной зависимостью для слоя незамещенного поли(пара-фениленвинилена) (PPV), т.е. полимера, содержащего попарно связанные графеновые кольца. С этой целью восстановим с помощью представленных в таблице данных оптическую плотность NDC, используя известное соотношение, связывающее оптическую плотность α_j и κ_j'' :

$$\alpha_j \propto \epsilon \kappa_j''.$$

Восстановленные таким образом зависимости совместно с экспериментальным спектром поглощения для PPV [10] представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что основные особенности нормированной оптической плотности PPV и NDC, лежащие в областях ~ 3 и ~ 6 эВ, совпадают. Более того, выделенные вклады различных оптических переходов в NDC не только показывают совпадение частот основных особенностей, но и соответствуют тенденции возрастания интенсивности

основных пиков PPV с увеличением энергии поглощаемых фотонов. Существенное уширение наблюдаемых спектральных линий по сравнению с PPV может свидетельствовать о степени аморфности матрицы, связывающей алмазные зерна. При этом структура вещества матрицы, по-видимому, так же как и PPV, содержит попарно связанные графеновые кольца. Амorfизация в реализуемом в пироуглероде варианте структуры аморфного углерода может быть связана не только с обрывом соседних связей, но и с флуктуациями межатомных расстояний в ближнем порядке расположения атомов.

С целью дальнейшего анализа разумным представляется сравнить величину энергии фотонов, при которой

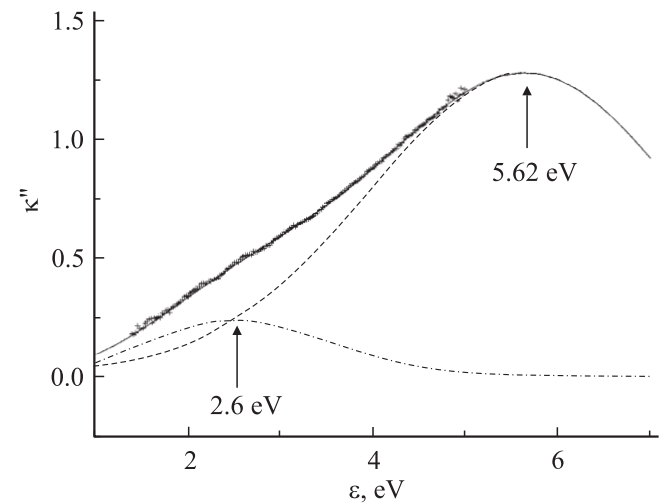


Рис. 4. Экспериментальные данные рис. 2 (точки) в сравнении с расчетом согласно (1), (2) с учетом двух типов оптических переходов при подстановке параметров, приведенных в таблице (сплошная линия). Штрихпунктирная и штриховая кривые — отдельные вклады в κ'' переходов первого ($j = 1$) и второго ($j = 2$) типов.

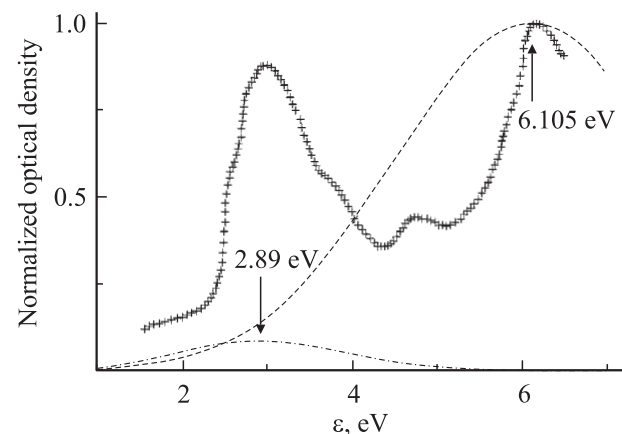


Рис. 5. Восстановленная оптическая плотность для двух типов оптических переходов в NDC: штрихпунктирная линия — $j = 1$, штриховая — $j = 2$. Точки — эксперимент для слоя незамещенного поли(пара-фениленвинилена) [10]. Стрелками отмечены положения максимумов для оптической плотности переходов в наноалмазном композите.

достигается наиболее интенсивный максимум на рис. 4, $\epsilon_{ma} = 5.62$ эВ, с известной из обработки литературных данных [7] зависимостью, приведенной на рис. 6. Здесь показана связь между наиболее интенсивным максимумом ϵ_m на зависимостях мнимой части диэлектрической функции в области π - π^* -переходов от энергии $\sigma + \pi$ -плазмона, $E_{\sigma+\pi}$, в аморфном углероде различной плотности. Из рисунка видно, что энергии ϵ_{ma} соответствует энергия $\sigma + \pi$ -плазмона $(E_{\sigma+\pi})_a \approx 24$ эВ. Далее используем известное соотношение для энергии плазмона

$$E_{\sigma+\pi} = \hbar \left(\frac{n_e e^2}{m^*} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где e — заряд электрона, $m^* \approx 0.87m_0$ его эффективная масса [11], n_e — плотность электронов. Предполагая, что каждый атом углерода отдает четыре электрона в ансамбль, принимающий участие в плазменных колебаниях, из (5) можно оценить плотность пироуглерода, которая, как оказалось, в нашем случае составляет 2 г/см^3 . Эта величина совпадает с величиной плотности пироуглерода, определенной из зависимости изменения пористости материала от массы синтезированной пироуглеродной матрицы [3]. Используя приведенные значения, можно оценить доли sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов, формирующих остов a -C. Оценка может быть выполнена с помощью сравнения полученных значений плотности с литературными данными. В работе [12] наиболее вероятные конфигурации атомов, формирующие скелет a -C в диапазоне изменения его плотности от 1.2 до 3.5 г/см^3 , моделировались методами молекулярной динамики. На рис. 7 по этим данным построена диаграмма, связывающая плотность a -C и его наиболее вероятный аллотропный состав. Значение плотности

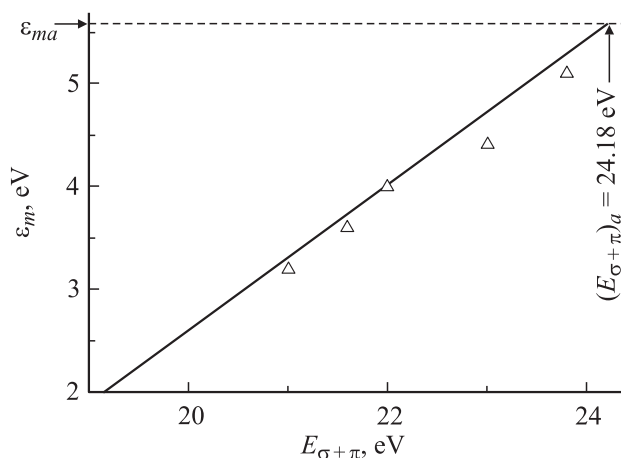


Рис. 6. Зависимость положения максимума в спектре мнимой части диэлектрической функции, сформированного π - π^* -переходами, от энергии $\sigma + \pi$ -плазмона в аморфном углероде различной плотности по данным работы [7]. Сплошная прямая проведена через точки с использованием метода наименьших квадратов. Стрелкой показана энергия $\sigma + \pi$ -плазмона, соответствующая энергии максимума π - π^* -переходов $\epsilon_{ma} = 5.62$ эВ (см. рис. 4).

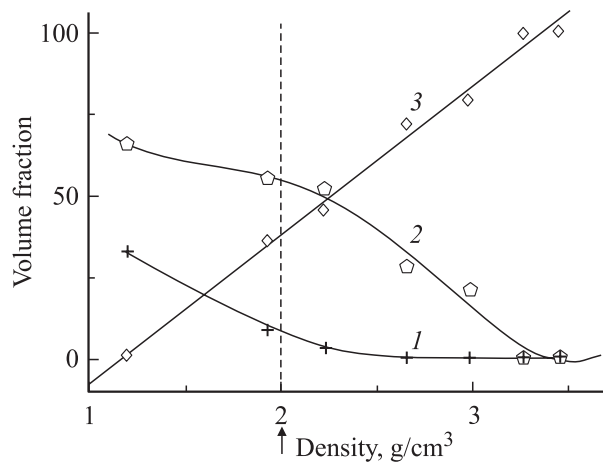


Рис. 7. Зависимость наиболее вероятного аллотропного состава a -C от плотности: точки — объемные концентрации составляющих sp^1 (1), sp^2 (2), sp^3 (3) по данным [12], сплошные кривые — результат полиномиальной интерполяции. Стрелка — экспериментальный результат данной работы; пересечение штриховой вертикали со сплошными кривыми дает наиболее вероятный аллотропный состав аморфной фазы исследованного образца.

$\rho = 2 \text{ г/см}^3$ показано на рисунке стрелкой. Из рисунка видно, что в фазе пироуглерода объемное содержание составляющих sp^1 , sp^2 и sp^3 соответственно равно 8, 55 и 37%.

4. Заключение

Выполненный анализ оптических свойств наноалмазного композита свидетельствует о том, что пироуглерод, связывающий наноалмазные зерна, представляет собой аморфную углеродную субстанцию с некоторой степенью упорядоченности. Если об аморфности свидетельствует подобие оптических свойств исследованного материала аналогичным свойствам a -C, то упорядочение подтверждают две неоднородно уширенные спектральные линии, при ~ 3 и ~ 6 эВ.

Анализ оптических свойств наноалмазного композита позволил восстановить плотность и аллотропный состав пироуглеродной матрицы, связывающей наноалмазные гранулы.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 03-02-16289), а также программы Президиума РАН „Влияние атомной и электронной структуры на свойства конденсированной среды“ и гранта DGI MAT2001-1873.

Список литературы

- [1] S.K. Gordeev, S.G. Zhukov, P.I. Belobrov, A.N. Smolianinov, Ju.P. Dikov. Patent USA 6083614. Publ. 04.07.2000.
- [2] С.К. Гордеев, С.Г. Жуков, Ю.И. Никитин, В.Г. Полторацкий. Неорг. матер., **31**, 470 (1995).

- [3] S.K. Gordeev. В сб.: *Nanostructures carbon for advance applications* (Kluwer Acad. Publ., 2001) p. 71.
- [4] С.К. Гордеев. Сверхтвердые материалы, № 6, 60 (2002).
- [5] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light* (Amsterdam—N. Y.—Oxford, 1977).
- [6] C.D. Clark, P.J. Dean, P.V. Harris. Proc. Roy. Soc. A, **277**, 312 (1964).
- [7] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer, R.E. Sah. Phys. Rev. B, **30**, 4713 (1984).
- [8] В.И. Иванов-Омский, А. Таглияферро, Г. Фанчини, С.Г. Ястребов. ФТП, **36**, 117 (2002).
- [9] J. Robertson, E.P. O'Reilly. Phys. Rev. B, **35**, 2946 (1987).
- [10] M. Chandross, S. Mazumdar, M. Liess, P.A. Lane, Z.V. Vardeny, M. Hamaguchi, K. Yashino. Phys. Rev. B, **55**, 1486 (1997).
- [11] J.T. Titantah, D. Lamoen. Phys. Rev. B, **70**, 033 101 (2004).
- [12] C. Mathioudakis, G. Kopidakis, P.C. Kelires. Phys. Rev. B, **70**, 125 202 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Spectral ellipsometry of nanodiamond composite

S.G. Yastrebov, S.K. Gordeev*, M. Garriga⁺,
M.I. Alonso⁺, V.I. Ivanov-Omskii

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* FSUE „Central Research Institute for Materials“,
191014 St. Petersburg, Russia

⁺ Institute de Ciencia de Materials de Barcelona, CSIC
08193 Bellaterra, Spain

Abstract Methods of spectral ellipsometry were applied for analysis of optical properties of nanodiamond based composite in spectral region 1.4–5 eV characteristic for π – π^* optical transitions in amorphous carbon. The nanocomposite was synthesized by molding of ultradispersed nanodiamond powder in the course of heterogeneous chemical reaction of decomposition of methane, forming pyrocarbon interconnecting nanodiamond grains. Spectral dependencies of imaginary and real parts of dielectric functions were restored. It is demonstrated that imaginary part of the dielectric function may be represented as sum of two components caused by two kinds of π – π^* optical transitions. Maximal contributions of first and second types of transitions are developed for energies 2.6 and 5.6 eV, correspondingly, that gives peaks in optical density at ~ 3 and ~ 6 eV. These peculiarities of normalized optical density coincide practically with main features of poly(para-phenylenevinylene) spectra. The energy of $\sigma + \pi$ plasmon of pyrocarbon component of nanodiamond composite was restored which proves to be ~ 24 eV; using this value, an estimation was done of pyrocarbon matrix density, which occurs to be 2g/cm^3 . The last value coincides absolutely with one restored from experimental dependence of the material porosity versus total mass of synthesized pyrocarbon matrix. Exploiting conception of optimal fill of elemental unit with carbon atoms, forming amorphous carbons of this density, an allotropic content of pyrocarbon matrix was restored.