

Аномальное двухфононное поглощение в нанокристаллах алмаза в среде аморфного углерода

© В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова

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

(Поступила в Редакцию 6 июня 1998 г.)

Сообщается о наблюдении аномально высокого ИК поглощения в области двухфононных частот алмаза в пленках аморфного гидрогенизированного углерода, выращенных в процессе плазменного сораспыления графита и меди. Наблюдалось до пяти структурных элементов полос, частоты которых близки или совпадают с литературными данными для полос двухфононного поглощения в объемном алмазе. Этот факт предполагает присутствие в выращенных слоях нанокристаллов алмаза. Само по себе наблюдение двухфононного поглощения в тонких пленках представляется удивительным фактом ввиду малости его коэффициента поглощения в объемном алмазе. Оценка величины коэффициента поглощения в господствующей полосе при 2140 см^{-1} дает величину порядка 200 см^{-1} , что более чем на порядок превышает коэффициент поглощения в объемном алмазе. Это обстоятельство приписывается аномальному возрастанию коэффициента двухфононного поглощения, благодаря пространственному ограничению фононов в малых по размерам кристаллических образованиях алмаза, зарождающихся в матрице аморфного углерода (фононному конфинменту). Оценка размеров этих образований по ширине полос дает величину порядка 20 \AA . Анализируются причины каталитической активности меди по зарождению алмазов.

Известно, что в кристаллах типа алмаза по соображениям симметрии разрешено только двухфононное поглощение [1]. Малая величина двухфононного поглощения, казалось бы, накладывает серьезные ограничения на аналитическую ценность фононной спектроскопии, в частности на размер частиц, подлежащих детектированию. Однако оказалось, что существует механизм аномального усиления двухфононного поглощения. На основе известных данных для объемных алмазов [1] мы сообщаем о наблюдении существенно более сильного, чем можно было бы ожидать, двухфононного поглощения алмазными нанокристаллами. Это первое, по нашим данным, успешное применение двухфононной спектроскопии для регистрации зарождения наноалмазов в довольно тонких пленках аморфного углерода, содержащего медные нанокластеры. Этот результат имеет принципиальное значение, так как близость параметров кристаллических решеток меди и алмаза затрудняет применение дифракционных методов для детектирования наноалмазов на фоне обогащенной медными нанокластерами среды. То же самое справедливо для других металлов, используемых в качестве катализаторов синтеза алмазов (например, Со [2]). В настоящей работе экспериментально показано, что в случае малых алмазных частиц в среде аморфного гидрогенизированного углерода двухфононное поглощение успешно конкурирует с традиционно используемой для регистрации алмазов рамановской спектроскопией благодаря аномальному возрастанию коэффициента двухфононного поглощения, которое приписывается эффекту пространственного ограничения фононов (фононного конфинмента).

1. Детали эксперимента

Пленки $a\text{-C:H:Cu}$ выращивались методом ионного сораспыления графитовой и медной мишеней с помощью плоского магнетрона в аргоно-водородной плазме ($80\%\text{Ar} + 20\%\text{H}$). Использовалась установка с планетарной системой вращения подложек с целью увеличения однородности слоев. Мишенью служил плоский кольцеобразный графитовый катод с равномерно распределенными по его поверхности медными пластинками. Содержание меди, как было показано методом SIMS, пропорционально, с точностью до 2%, отношению площадей медной и графитовой поверхностей с коэффициентом пропорциональности 1.5. Изменение концентрации меди осуществлялось путем изменения этого отношения. Были изготовлены слои $a\text{-C:H:Cu}$ с концентрацией меди в интервале 9–24 at.%. Слои наращивались на кремниевые подложки с ориентацией (100). Начальная температура подложки была около 200°C . Распыление велось в потоке рабочего газа при давлениях от 5 до 15 mTorr при мощности магнетрона, изменявшейся в пределах 0.35–0.45 kW. Использовались два режима роста пленок: режим G (напряжение на магнетроне 420–450 V, давление рабочей смеси 12–14 mTorr), при котором обогащается, в основном, графитоподобная компонента $a\text{-C:H}$ (тригональный углерод), и режим D (напряжение 360–380 V при давлении 8–9 mTorr), обогащающий слой алмазоподобной компонентой (тетраэдрический углерод) [3]. При таких условиях оказалось возможным выращивать слои $a\text{-C:H:Cu}$ толщиной от 0.1 до $4.0\text{ }\mu\text{m}$. Выращенные слои подвергались одночасовому термическому отжигу в вакууме при температуре 220°C .

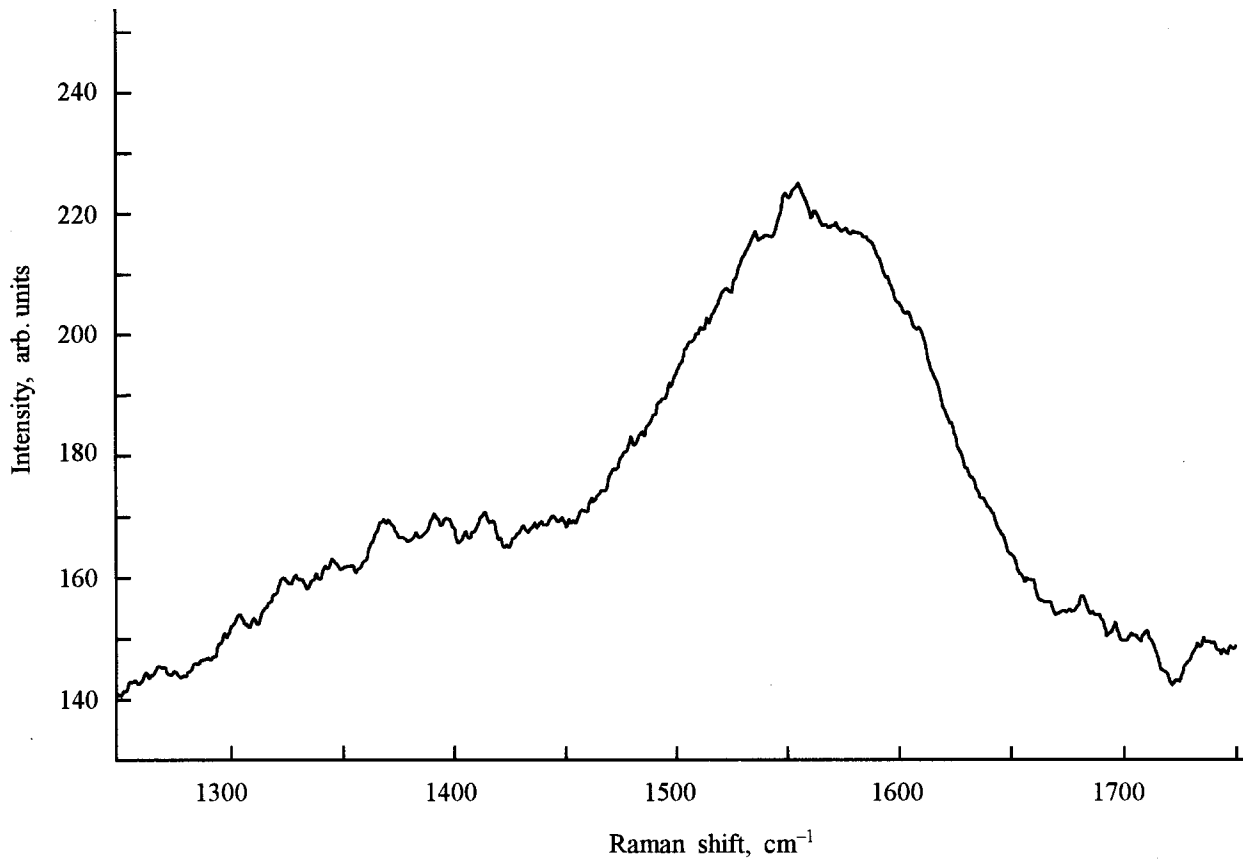


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния слоя $a\text{-C:H:Cu}$ (9%).

Характерные особенности полос двухфононного поглощения медь-содержащих пленок аморфного гидрогенизированного углерода

Состав и толщина слоя $d, \mu\text{m}$	Термический отжиг	N_2N_2 полос				
		I	II	III	IV	V
		Частота, cm^{-1}				
		2210	2177	2137	2024	1977
9%Cu, $d = 0.4$ "Тонкий"	Нет	Излом	Плечо	Пик	Пик	–
	Да	Излом	Пик	Излом	Пик	–
9%Cu, $d = 1.9$ "Толстый"	Нет	Излом	Пик	Плечо	Пик	–
	Да	Излом	Пик	Излом	–	Пик
14%Cu, $d = 4.0$ "Толстый"	Нет	Излом	Пик	Плечо	–	Пик
	Да	Излом	Пик	Плечо	–	Пик

Литературные данные [1,9]

Частота, cm^{-1}	2210	2177	2153	2024	1968
Особенность	Излом	Излом	Пик	Пик	Пик
Природа полосы	$TO + TA$ (W)	?	$LO + LA$ (L)	$TO + TA$ (L)	$L^* + TA$ (X)

* Вырожденные в точке X зоны Бриллюэна LO и LA ветви.

Для характеристики выращенных слоев использовались спектроскопии инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния с возбуждением на длине волны 4840 Å. На рис. 1 представлены результаты измерения рамановского рассеяния для слоя $a\text{-C:H:Cu}$ (9%), демонстрирующие типичный спектр аморфного углерода без каких-либо признаков присутствия алмазной фазы [4]. Оптическое поглощение пленок $a\text{-C:H:Cu}$ измерялось с помощью двухлучевого ИК-спектрометра Specord 75IR в области колебательных частот углерод-водородных связей в $a\text{-C:H}$. Наряду с измерением поглощения при нормальном падении излучения (однопроходное поглощение) с целью увеличения контраста измерялось двухпроходное поглощение, которое реализовалось в геометрии на отражение при угле падения 45° . При этом для предотвращения потерь излучения образец монтировался на зеркале.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены два фрагмента спектров пропускания слоев $a\text{-C:H:Cu}$ в актуальных областях частот. Высокочастотный фрагмент соответствует частотному диапазону наиболее стабильных полос двухфононного поглощения алмаза ($1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$) [1]. Нетрудно убедиться прямым сравнением спектра a со спектрами b

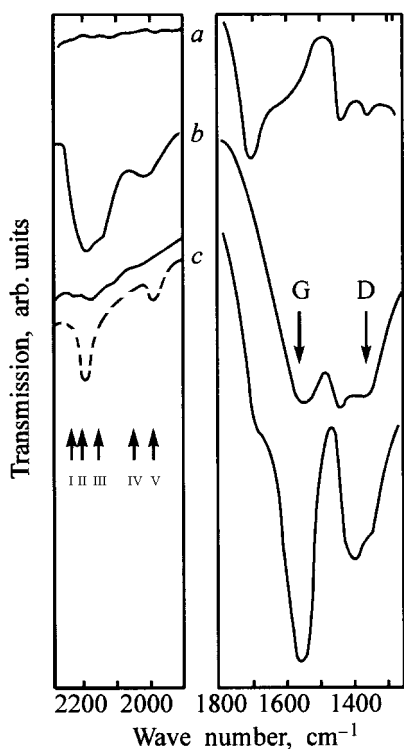


Рис. 2. Фрагменты спектров двухпроходного пропускания слоев. a) $a\text{-C:H}$, режим D , b) $a\text{-C:H:Cu}$ (9%), режим D , c) $a\text{-C:H:Cu}$ (9%), режим G . Сплошные линии до отжига, пунктир — после отжига. Римскими цифрами обозначены спектральные особенности (см. таблицу).

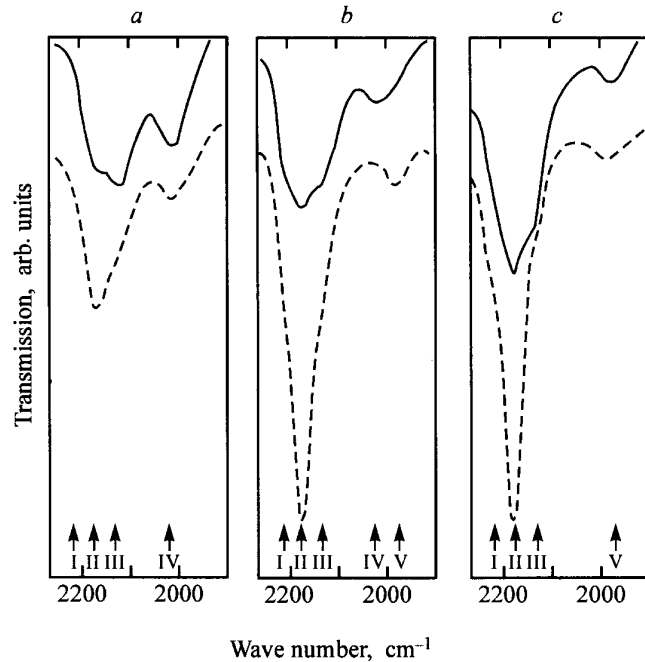


Рис. 3. Фрагменты спектров двухпроходного пропускания слоев $a\text{-C:H:Cu}$. a) 9% Cu "тонкий"; b) 9% Cu "толстый"; c) 14% Cu, "толстый". Сплошные линии до отжига, пунктир — после отжига. Римскими цифрами обозначены полосы, параметры которых приведены в таблице.

и c , что добавление меди активизирует поглощение пленок $a\text{-C:H}$ в этой частотной области, особенно заметное в образце, приготовленном в режиме D обогащающем слой фазой тетраэдрического (алмазоподобного) углерода. В слое, приготовленном в режиме G , поглощение наблюдается практически лишь только после дополнительного отжига. Низкочастотный фрагмент спектра на рис. 2 соответствует частотному диапазону полос комбинационного рассеяния графита, об активации которых в оптических спектрах $a\text{-C:H:Cu}$ мелкодисперсной медью сообщалось ранее в [5].

На рис. 3 представлены фрагменты спектров двухпроходного оптического пропускания в области двухфононного поглощения алмаза для трех слоев, выращенных в режиме D , но различающихся по толщине или атомной концентрации меди. Полосы содержат особенности структуры, указанные стрелками и пронумерованные римскими цифрами. Всего удается наблюдать до пяти структурных элементов, частоты которых представлены в таблице вместе с литературными данными для полос двухфононного поглощения в объемном алмазе. Видно также, что термический отжиг при температуре 220°C , лишь слегка превышающий температуру подложки при распылении, существенным образом увеличивает интенсивность инициируемых медью полос поглощения.

Совпадение частот двухфононного поглощения объемными алмазами с частотами полос, наблюдаемых в слоях $a\text{-C:H:Cu}$, предполагает присутствие в них алмазной

фазы или, по крайней мере, фазы, в которой атомы углерода связаны между собой алмазными σ -связями, т.е. фазы тетраэдрического углерода. Это утверждение, казалось бы, противоречит предыдущему анализу спектров комбинационного рассеяния. Парадокс может быть, однако, разрешен с учетом того, что имеет место (i) необычайно высокий коэффициент двухфононного поглощения алмазной фазой, встроенной в матрицу аморфного углерода, содержащую мелкодисперсную медь, и (ii) многократное превышение сечения комбинационного рассеяния аморфным углеродом над сечением рассеяния кристаллической решеткой алмаза благодаря резонансному эффекту [6]. Вот почему комбинационное рассеяние, в спектре которого преобладает сигнал от рассеяния аморфным углеродом, в нашем случае оказывается менее чувствительным по отношению к наноразмерным включениям алмазов, чем оптическое поглощение.

Результаты описанных выше оптических измерений свидетельствуют о зарождении алмазной фазы в среде аморфного углерода при 200°C в процессе плазменного сораспыления меди и графита. Аналогичные результаты при тех же параметрах пленки и в том же самом реакторе, но без сораспыления меди сообщались ранее в [3]. Существенное различие между этими случаями состоит в том, что зарождение алмазов в присутствии меди наблюдалось всегда, в то время как в ее отсутствии — только весьма случайно.

3. Обсуждение результатов

3.1. Усиление двухфононного поглощения. Наблюдение двухфононного поглощения в столь тонких пленках представляется само по себе удивительным фактом, учитывая малую величину коэффициента такого поглощения в объемных алмазах. Драматическое различие величины коэффициента двухфононного поглощения в объемном алмазе и в исследованных пленках $a\text{-C:H:Cu}$ заставляет предположить, что в последних реализуется некий механизм усиления поглощения. Действительно, оценка величины коэффициента поглощения в максимуме полосы при 2140 cm^{-1} дает величину порядка 200 cm^{-1} , в то время как коэффициент поглощения в наиболее сильной двухфононной полосе в объемном алмазе не превышает 14 cm^{-1} [1]. Следует отметить, что выше приведен лишь нижний предел оценки, так как соотношение размеров алмазных включений и фаз аморфного углерода неизвестно. В качестве причины наблюдаемого усиления двухфононного поглощения могут рассматриваться эффекты пространственного ограничения фононов в малых по размерам кристаллических образованиях алмаза, зарождающихся в матрице аморфного углерода. Ранее с помощью электронной микроскопии было показано, что средний размер алмазов, зарождающихся в матрице аморфного углерода в случае плазменного распыления графита при тех же параметрах плазмы и в том же реакторе, но без сораспыления

меди, оказывается равным примерно $3\text{--}4\text{ nm}$ [3]. Следуя предложенному в [3] флуктуационному механизму зарождения алмазов в среде аморфного углерода, можно ожидать, что характерные размеры флуктуации зависят только от собственных свойств алмаза и среды, поэтому средний размер зарождающихся алмазных нанокристаллов не изменится существенно из-за присутствия меди. Поскольку присутствие медных кластеров уменьшает шансы успешного применения дифракционных методов для надежного определения размеров нанокристаллов алмаза, сделаем это по анализу ширины наблюдаемых полос. Как видно на рис. 3, полосы почти всех спектров перекрываются слишком сильно, чтобы оценить их индивидуальную ширину. Исключение составляет господствующая после отжига полоса Π в обоих толстых образцах, ширину которой можно использовать для оценки размеров нанокластеров алмаза, отметив, что она уменьшается с увеличением концентрации меди от $\delta\omega \approx 30$ до $\approx 23\text{ cm}^{-1}$. Воспользуемся доступным в аналитической форме законом дисперсии LO -фононов, распространяющихся в решетке алмаза вдоль Δ -направления к точке X на границе зоны Бриллюэна (ЗБ) [7]. Отвлекаясь от истинной природы фононов, составляющих комбинацию, ответственную за природу полосы Π , будем полагать для порядковой оценки, что дисперсия фононов всех ветвей вблизи границы зоны Бриллюэна одинакова. Тогда с помощью условия (5) работы [7] нетрудно получить

$$\frac{d\omega}{dq} = \frac{4\mu \sin \pi q - \pi\alpha \sin(\pi q/2)}{M\omega_{LO}}, \quad (1)$$

где q — безразмерный импульс фонона в долях от q_{max} на границе ЗБ; ω — частота фонона; μ и α — главные борновские силовые константы взаимодействия для первичных и вторичных ближайших соседей соответственно; M — масса атома углерода. Кроме того, из дисперсионного уравнения (5) в [7] для границы ЗБ ($q = 1$) может быть получено дополнительное соотношение

$$\mu = \frac{M}{32} (2\omega_{LO}^2 - \omega_{Ra}^2), \quad (2)$$

где ω_{Ra} — рамановская частота для алмаза (1332 cm^{-1}) и ω_{LO} — частота полосы, что вместе с соотношением $\alpha = 7.28\mu$ [7] дает возможность оценить в алмазе величину дисперсионного отношения $\delta q/\delta\omega$ для продольных оптических фононов на границе ЗБ, которое в этом случае оказалось равным $2.14 \cdot 10^{-3}$. Тогда масштаб размеров нанокристаллов алмаза δx можно оценить из соотношения неопределенностей $\delta x \delta q = \delta x \delta\omega \cdot 4 \cdot 10^{-3} \approx 1$, что немедленно дает для приведенных выше значений полуширин линий $\delta\omega_1$ и $\delta\omega_2$ две оценки размеров: $\delta x_1 \approx 18\text{ \AA}$ и $\delta x_2 \approx 23\text{ \AA}$ соответственно. Первая оценка относится к меньшей концентрации меди, поэтому можно отметить тенденцию к увеличению размеров алмазных нанокластеров с увеличением концентрации меди.

Размер нанокластеров достаточно мал, чтобы сделать вклад поверхностных фононных мод существенным, а также обусловить эффекты локального электромагнитного поля. Кроме того, как показывают результаты молекулярно-динамических расчетов [8], увеличение вклада квазисвободной поверхности с уменьшением размера частиц ведет к росту ангармоничности фононов за счет релаксации поверхностных атомов, увеличивая таким образом двухфононное поглощение [1]. Возможно, один из этих факторов или их совокупность могут быть ответственны за наблюдаемое нами аномально высокое двухфононное поглощение.

3.2. Влияние термического отжига и толщины слоя. Как видно из таблицы на проявление характерных особенностей спектров пропускания пленок $a\text{-C:H:Cu}$ оказывает влияние их толщина и термический отжиг. Обращает на себя внимание эквивалентность результатов увеличения толщины слоя и дополнительного термического отжига. Действительно увеличение толщины слоя сопровождается увеличением времени его нахождения в условиях радиационного отжига распыляемыми атомами и ионами. По этой причине факторы термического отжига и длительности роста (толщины слоя) в сущности эквивалентны, как следует из данных, приведенных в таблице и на рис. 2 и 3. В частности, из таблицы и рис. 3 следует, что полоса IV при отжиге уменьшается по интенсивности в тонком образце (9%Cu) и полностью исчезает в толстом (9%Cu), а в образце с концентрацией 14%Cu полоса IV отсутствует как до, так и после отжига. Напротив, полоса V при концентрации 9%Cu отсутствует в тонком образце, возникая в толстом образце только после отжига, а с увеличением концентрации до 14%Cu наблюдается как до, так и после отжига. Господствующей полосой в спектре оказывается полоса II, за исключением случая тонкого образца до отжига. Можно поэтому считать, что интенсивность полосы II возрастает при отжиге наряду еще с толщиной и концентрацией Cu. При этом ее возрастание в толстых образцах после отжига становится столь значительным, что в ее крыльях исчезают другие особенности. Следует заметить, что как отмечается в таблице, в объемном алмазе этой полосе соответствует лишь плечо соседней полосы и в литературе отсутствует однозначная интерпретация ее природы [9]. Подавляющее господство этой полосы в спектрах наноалмазов, погруженных в среду обогащенного медью аморфного углерода, в противоположность ее слабости в объемном алмазе позволяет предположить ее связь с локальными фононными модами, усилению которых способствует их пространственное ограничение. Что касается природы двухфононной комбинации, ответственной за формирование полосы II, то она, по-видимому, такова, что результирующий дипольный момент направлен по нормали к поверхности наноалмаза. В этом случае эффект модификации диэлектрических свойств среды медью [10] и, как следствие, локальное усиление электромагнитного поля на границе наноалмаза, могли бы привести к усилению

двухфононного поглощения. При этом как увеличение концентрации меди, так и термический отжиг или дополнительная экспозиция ионно-лучевой обработке слоя при увеличении его толщины могут способствовать этой модификации. В определенной степени полоса V наминает по поведению полосу II, но уступает ей по интенсивности. В то же время поведение полосы IV имеет противоположный характер.

Наблюдение за поведением активированных медью рамановских полос графита и алмазных двухфононных полос (рис. 2) в зависимости от режима роста слоя позволяет выявить некоторые детали воздействия меди на структуру слоев $a\text{-C:H:Cu}$. Нетрудно убедиться, что так называемая G -полоса (1575 cm^{-1}), господствующая в G -слое, сравнивается по интенсивности с полосой D в D -слое. Отмеченные тенденции свидетельствуют об уменьшении размеров графитоподобных фрагментов структуры $a\text{-C:H}$ [3] в режиме D и находятся в соответствии с предыдущими утверждениями о том, что этот режим обогащает слой нанофазой тетраэдрического углерода, а режим G — нанофазой тригонального углерода. Активирование рамановских полос графита в спектрах оптического поглощения слоев $a\text{-C:H:Cu}$ приписывается интеркаляции графитоподобных фрагментов атомарно-дисперсионной медью [5,11]. Очевидно, что интенсивность полосы G должна быть пропорциональна числу доступных для интеркаляции состояний и, следовательно, размерам графитоподобных фрагментов структуры. Это соображение коррелирует с заметным уменьшением интенсивности G -полосы в слое, выращенном в D -режиме, когда достаточно интенсивная алмазная двухфононная полоса наблюдается сразу после выращивания слоя. Напротив, в режиме G относительное увеличение интенсивности G -полосы находится в соответствии с ростом размеров и числа графитоподобных фрагментов, как можно судить по соотношению полос G и D на рис. 2. При этом алмазные полосы становятся заметными лишь после термического отжига.

3.3. Влияние медных нанокластеров. Результаты оптических измерений, описанные выше, свидетельствуют в пользу зарождения при 200°C наноразмерных алмазов в недрах матрицы аморфного углерода при магнетронном сораспылении графита и меди. Зарождение алмазов в слоях аморфного углерода наблюдалось и ранее [12]. (Аналогичный результат при тех же параметрах плазмы и в том же самом реакторе, но без сораспыления меди, сообщался и в [5]). Существенное различие между этими случаями состоит в том, что зарождение алмазов в присутствии меди наблюдается всегда, будучи весьма случайным в ее отсутствии. В этой связи следует отметить, что как было показано ранее [11], сораспыление меди и графита ведет к образованию медных нанокластеров в $a\text{-C:H:Cu}$. По всей видимости, медные нанокластеры могут выступать в качестве катализатора зарождения алмаза. Такое поведение меди известно, но при существенно более высокой температуре [13]. Можно полагать, что именно наноразмеры

медных кластеров ответственны за увеличение каталитической активности меди, проявляющейся в понижении температуры зародышеобразования алмазов. Нельзя, однако, исключить и влияние атомарнодисперсионной меди, интеркалирующей графитоподобные фрагменты $a\text{-C:H:Cu}$. В результате этого процесса электронная структура графитоподобного фрагмента изменяется [14], что может сдвинуть равновесие при фазовом переходе графит–алмаз.

Авторы признательны И.И. Новаку за предоставление результатов измерения комбинационного рассеяния.

Работа была поддержана РФФИ (грант № 97-02-18110) и частично Аризонским Университетом.

Список литературы

- [1] F.A. Johnson. In: Progress in Semiconductors / Ed. A.F. Gibson, and R.E. Burgess. Heywood Books, London (1965). V. 9. P. 179.
- [2] W. Liu, D.A. Tucker, P. Yang, and J.T. Glass. J. Appl. Phys. **78**, 2, 1291 (1995).
- [3] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmachev, T.K. Zvonariova, and S.G. Yastrebov. Phil. Mag. **B76**, 6, 973 (1997).
- [4] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, and K. Matsumura. Appl. Phys. Lett. **55**, 25, 2608 (1989).
- [5] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. ЖТФ **55**, 9, 186 (1995).
- [6] S. Matsunuma. Thin Solid Films **306**, 17 (1997).
- [7] R. Tubino and J.L. Birman. Phys. Rev. **B15**, 12, 5843 (1977).
- [8] J.M. Dickey and A. Paskin. Phys. Rev. **B1**, 2, 851 (1970).
- [9] J.L. Warren, J.L. Yarnell, G. Dolling, R.A. Cowley. Phys. Rev. **158**, 3, 805 (1967).
- [10] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmachev, and S.G. Yastrebov. Phil. Mag. B **73**, 4, 715 (1996).
- [11] V.I. Ivanov-Omskii. In: Diamond Based Composites and Related Materials / Ed. M. Prelas, A. Benedictus, L-T.S. Lin, G. Popovici, and P. Gielisse. Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht (1997). V. 38. NATO ASI Series 3. (1997). P. 171.
- [12] M. Kitabatake, and K. Wasa. J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 3, 1793 (1988).
- [13] R. Roy, H.S. Dewan, and C. Langlade. Materials Letters **25**, 191 (1995).
- [14] E.A. Smorgonskaya, and V.I. Ivanov-Omskii. In: Diamond Based Composites and Related Materials / Ed. M. Prelas, A. Benedictus, L-T.S. Lin, G. Popovici, and P. Gielisse. Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht (1997). V. **38**, NATO ASI Series 3. P. 203.