

07

Спектры рамановского рассеяния света аморфного углерода, модифицированного железом

© С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский, В.А. Кособукин,
Ф. Думитраче, К. Морошану

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Национальный институт лазеров, плазмы и радиационной физики,
отдел лазеров,
п. я. MG-36, R-76900 Бухарест, Румыния
Национальный институт материаловедения, п. я. MG-7, R-76900,
Маргуреле, Бухарест, Румыния
E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 июня 2004 г.

В диапазоне частот $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ измерены спектры рамановского рассеяния света в аморфном углероде, инкапсулированном атомами железа. Были выращены пленки с атомной концентрацией железа 3, 26, 38 и 54%. Концентрация железа задавалась технологически путем варьирования относительных площадей железной и графитовой мишеней, для контроля концентрации использовался метод обратного резерфордского рассеяния протонов. Экспериментальные спектры рамановского рассеяния света пленками $\alpha\text{-C:Fe}$ представляют собой серию почти эквидистантных полос с расстоянием между ними около 110 см^{-1} . Эти особенности рамановского спектра $\alpha\text{-C:Fe}$ связываются с колебаниями атомов в коротких углеродных нанотрубках, образующихся при введении железа в аморфный углерод.

Исследования процесса инкапсуляции нанокластеров ферромагнитных металлов в тонкие пленки аморфного углерода получили в последние годы развитие [1–5] в связи с разработкой систем для сверхплотной магнитной записи. Введение магнитного металла в углерод позволяет защитить нанокластеры от агрессивного воздействия окружающей среды и ослабить обменное взаимодействие между соседними магнитными частицами, что и требуется для осуществления магнитной записи на отдельных частицах.

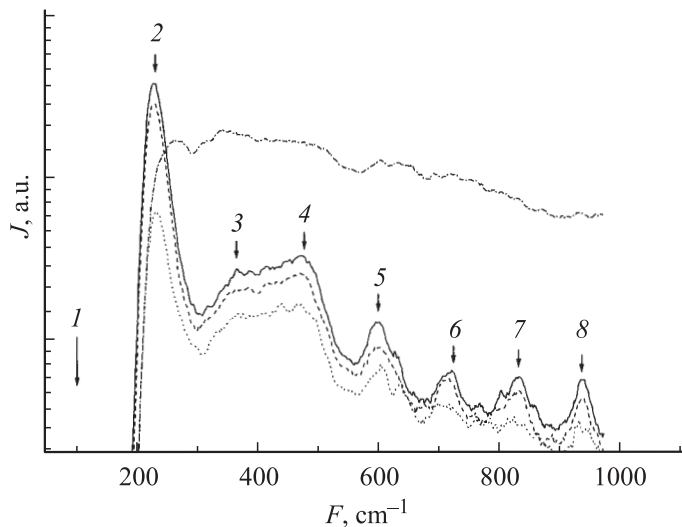


Рис. 1. Сверху вниз показаны спектры рамановского рассеяния света в пленках $a\text{-C}:\text{Fe}$ со следующими атомными (at.%) концентрациями железа: 3, 26, 38 и 54.

Для изучения структуры инкапсулированных материалов и характера атомных взаимодействий в них весьма эффективным представляется метод рамановского рассеяния света на фонах. В данной работе представлены результаты измерения колебательных спектров рамановского рассеяния (КРС) пленок аморфного углерода, легированных железом в широком диапазоне концентраций. На основе этих данных обсуждаются особенности наноструктуры углеродной матрицы и кластеров железа.

В настоящей работе образцы аморфного углерода, модифицированного железом, $a\text{-C}:\text{Fe}$ выращивались с помощью метода магнетронного сораспыления графита и железа. Подробно методика изготовления образцов описана в работе [6], там же приведены спектры рамановского рассеяния в области спектра $1000\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$. В настоящей работе приводятся и анализируются спектры рамановского рассеяния в спектральной области $200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Концентрация железа в пленке определялась методом обратного резерфордовского рассеяния протонов.

Как и в работе [6], спектры комбинационного рассеяния исследовались с помощью спектрометра Ocean Optics R-2001 с использованием

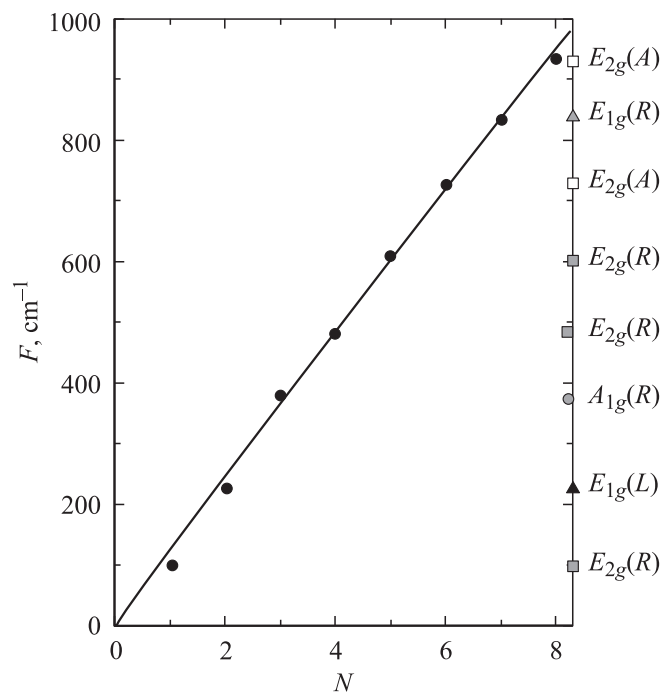


Рис. 2. Зависимость частот, соответствующих максимумам в спектрах рамановского рассеяния света пленками $a\text{-C}:\text{Fe}$, от их порядкового номера. Показаны вычисленные в [9] для углеродной нанотрубки типа „зигзаг“ с числом повторяющихся единиц $n = 7$ раман-активные частоты следующих типов колебаний: L — продольное, A — аксиальное, R — радиальное. Точками показаны экспериментальные данные. На правой оси ординат приведены теоретические точки, для которых сохранены обозначения работы [9].

лазерного излучения мощностью 500 mW на длине волны 785 nm. Излучение подавалось на образец и снималось с него с помощью оптического волоконного волновода. На рис. 1 представлены стоксовы линии в спектре рамановского рассеяния света образцами $a\text{-C}:\text{Fe}$ с различной атомной концентрацией железа. Этот спектр представляет собой набор достаточно хорошо разрешенных эквидистантных полос, положения которых практически не зависят от концентрации Fe. Рис. 2

показывает линейную зависимость частоты спектральных максимумов от их номеров, обозначенных стрелками на рис. 1. Измеренный спектр КРС существенно ослаблен в области частот ниже 200 см^{-1} из-за фильтрации возбуждающего излучения („отсечка“ спектра). При заданной концентрации железа интенсивность полосы тем меньше, чем больше соответствующий этой полосе стоксов сдвиг частоты при рассеянии света. При увеличении содержания железа интенсивность всех полос возрастает.

Известно, что в рамановских спектрах аморфных ковалентных кристаллов проявляется плотность колебательных состояний [7], вследствие чего их спектры не имеют четкой структуры, характерной для кристаллов и молекул. Представленные на рис. 1 линии рамановского спектра также очень слабо выражены при малой концентрации Fe (3 at.%), однако их интенсивность существенно увеличивается при сравнительно больших концентрациях Fe ($> 26\text{ at.}\%$). Это позволяет связать появление наблюдаемых линий КРС именно с наличием железа в пленке $a\text{-C:Fe}$.

При инкапсуляции железа в аморфный углерод колебательный спектр образца, проявляющийся в КРС, может модифицироваться по двум причинам: 1) из-за изменения структуры и спектра атомных колебаний углеродной матрицы, 2) из-за появления колебаний атомных кластеров Fe. В связи с этим заметим следующее. Во-первых, полосы в рамановском спектре пленок $a\text{-C:Fe}$ наблюдаются в области частот, которую занимают акустические колебания объемных материалов (углерода и железа). Во-вторых, из-за существенного различия масс и силовых постоянных атомов C и Fe их колебательные спектры существенно разделяются. Так, фундаментальные частоты атомных колебаний железа лежат в области ниже 350 см^{-1} [14], т.е. они не могут существенно проявиться в наблюдаемом рамановском спектре (рис. 1), который простирается вплоть до 950 см^{-1} . Этот диапазон, однако, полностью перекрывается спектром акустических колебаний углеродных соединений (алмаз [8], графит [9]), который доходит до 1200 см^{-1} .

При введении достаточно большого числа атомов Fe возможно микроструктурирование объемного материала $a\text{-C:Fe}$, связанное с образованием кластеров железа и дроблением объема углеродных областей. Пространственное ограничение колебательных мод в каждом из материалов должно приводить к размерному квантованию (складыванию

зон) их спектра. В пользу пространственного ограничения колебаний говорит факт, что С и Fe имеют существенно разные акустические импедансы $Z_i = \rho_i \cdot s_i$ (ρ_i — массовая плотность, s_i — скорость звука в i -й среде), определяющие коэффициент отражения звуковых волн $R = |(Z_C - Z_{Fe}) / (Z_C + Z_{Fe})|^2$ от их границы раздела. Действительно, $Z_{Fe}/Z_C \approx 0.25$ при $\rho_{Fe} = 7.87 \text{ g/cm}^3$ [10], $s_{Fe} = 7.87 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$ [10] и $s_C = 8.7 \cdot 10^3 \text{ cm/s}$, $\rho_C = 1.8 \text{ g/cm}^3$ [12], причем эти параметры дают хорошую оценку областей акустических колебаний Fe и С.

Эквидистантное расположение полос в наблюдаемом рамановском спектре a -C:Fe наталкивает на мысль, что эти полосы могут принадлежать одномерным структурам конечной длины, в которых эквидистантность частот обусловлена размерным квантованием линейного (акустического) спектра. В аморфном углероде такими одномерными структурами могут быть нанотрубки: железо является катализатором их образования [13]. Спектр раман-активных колебаний углеродных нанотрубок разной длины и конфигурации рассчитывался в [9]. Рассматривая спектр (рис. 1) с точки зрения результатов этой работы, видим, что с теорией согласуется обрыв наблюдаемого рамановского спектра выше 950 cm^{-1} — это относится к сравнительно коротким нанотрубкам типа зигзаг и кресло. Более детальное сравнение с [9] показывает определенное соответствие между частотами, представленными на рис. 2, и совокупностями раман-активных частот, представленных на рис. 7, *a* и *b* цитируемой работы для трубок в конфигурации „зигзаг“ с небольшим числом повторяющихся единиц n . Для примера, на рис. 2 приведены все раман-активные частоты, вычисленные в [9] для конфигурации нанотрубок типа „зигзаг“ с $n = 7$. Это сравнение показывает, что наблюдаемый рамановский спектр a -C:Fe может принадлежать колебаниям разных типов (продольных, аксиальных и радиальных) в нанотрубках.

Частоты атомных колебаний в кластерах Fe достаточно больших размеров можно оценить путем размерного квантования спектра акустических колебаний (в моноатомном металле Fe возможен только этот тип колебаний). Из оценки на основе представленных выше параметров следует, что частоты фундаментальных колебаний кластеров Fe не превышают значения 350 cm^{-1} , являющегося границей спектра акустических колебаний объемного Fe [14]. Следовательно, показанный на рис. 1 спектр КРС невозможно приписать основным колебаниям кластеров Fe. В принципе, в области спектра выше 350 cm^{-1} могут возникать обертоны и составные тона колебаний кластеров Fe. Например, экспериментально показано, что в рамановском спектре молекулы

Fe_2 проявляются четыре линии колебаний с частотами 300, 600, 900 и 1200 cm^{-1} и относительными интенсивностями 1:0.58:0.25:0.12 [15]. Первая из этих частот приписывается основному тону, остальные — обертонам. Хотя спектр обертонов молекулы Fe_2 обладает важным свойством — эквидистантностью линий, он вряд ли объясняет обсуждаемый спектр КРС $\alpha\text{-C:Fe}$ (рис. 1): в нашем случае количество наблюдаемых линий существенно больше, а расстояния между линиями меньше. Линии обертонов обнаруживаются и в спектрах КРС кластеров Fe_3 [16], причем эти линии ниже по частоте, а их интенсивность значительно меньше, чем линии обертонов Fe_2 . К этому следует добавить, что для проявления обертонов и составных тонов в спектре КРС требуется оптический ангармонизм и выполнение правил отбора. Кроме того, следует ожидать, что при многообразии кластеров Fe , различающихся по форме и величине, обертоны дадут бесструктурный спектр, слабый на фоне основных колебаний аморфного углерода. Таким образом, принадлежность линий в спектре КРС (рис. 1) обертонам колебаний Fe представляется в этом случае маловероятной. Скорее всего, можно предположить, что наблюдаемая структура спектра обязана атомным колебаниям коротких нанотрубок, существование которых вполне совместимо с аморфной структурой углерода.

Таким образом, мы показали, что при инкапсулировании железа в аморфный углерод в спектре КРС образцов возникает серия эквидистантных линий, расположенных в области акустических колебаний углеродной матрицы. Интенсивность этих линий возрастает с увеличением атомной концентрации железа. Анализ показывает, что наблюдаемый спектр КРС, скорее всего, свидетельствует об образовании в аморфном углероде коротких нанотрубок, колебания которых должны проявляться в спектре КРС первого порядка. Этот вывод согласуется с известными из литературы данными: выводом, что железо является катализатором образования нанотрубок, и результатами расчета раман-активных частот колебаний нанотрубок.

Эта работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-02-16289-а).

Список литературы

- [1] Hayashi T., Hirono S., Tomita M. et al. // Nature. 1996. V. 381. P. 772–774.
- [2] Jiao J., Seraphin S. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 2442–2448.

- [3] *Cabioch T., Naudon A., Jaouen M. et al. // Phil. Mag. B. 1999. V. 79. P. 501–516.*
- [4] *Delaunay J.-J., Hayashi T., Tomita M. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 2200–2208.*
- [5] *Звонарева Т.К., Иванова Е.И., Фролова Г.С. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 734–740.*
- [6] *Ястребов С.Г., Иванов-Омский В.И., Думитраче Ф. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. С. 490–493.*
- [7] *Рассеяние света в твердых телах. / Под ред. Кардона М. М.: Мир, 1979. 392 с.*
- [8] *Goldammer W., Ludwig W., Zierau W. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 4624–4629.*
- [9] *Dubay O., Kresse G. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 035401–035414.*
- [10] *Введенский Б.А. Физический энциклопедический словарь. Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1962. С. 11.*
- [11] *Minkiewicz J., Shirane G., Nathans R. // Phys. Rev. 1967. V. 162. P. 528–531.*
- [12] *Bullen A.J., O'Hara K.E., Cahill D.G. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. P. 6317–6320.*
- [13] *Fujiwara Y., Takegava H., Sato H. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 7118–7120.*
- [14] *Del Corso A., Gironcoli S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 273–277.*
- [15] *Moskovits M., DiLella D.P. // Journ. of Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4917–4924.*
- [16] *Haslett T.L., Bosnick K.A., Fedrigo S. et al. / Journ. of Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 6456–6461.*