

Вызванное медью образование алмазов в аморфном углероде

© В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов

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

E-mail: Yastrebov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 1998 г.
В окончательной редакции 18 февраля 1999 г.)

Образование алмазов в пленках гидрированного аморфного углерода, содержащих ультрадисперсную медь, исследовалось при помощи измерений ИК-поглощения на двухфоновных частотах алмаза. Аномально высокое двухфоновное поглощение, наблюдавшееся в экспериментах, позволило повысить чувствительность метода. Обсуждаются механизмы усиления двухфоновного поглощения в рамках теории среды, содержащей наноразмерные графитовые фрагменты, легированные медью. Было показано, что наблюдаемое усиление двухфоновного поглощения вызвано электрической индукцией локальных полей, наведенных облучением в нанокристаллах алмаза, на прилегающие легированные медью графитовые фрагменты.

Исследования зародышеобразования и роста на начальной стадии ограничены пространственным разрешением существующих диагностических методов. Повышение разрешения увеличением энергии диагностических пучков (например, электронных) таит в себе опасность нарушения деталей структуры. Гигантское усиление двухфоновного поглощения, обсуждаемое в данной работе, делает фоновную спектроскопию [1] средством диагностики нанокристаллов алмаза, образующихся в матрице аморфного углерода при неравновесных условиях плазменного сораспыления меди и графита.

Проблема зарождения нанокристаллов алмазов в среде аморфного углерода может рассматриваться в связи с проблемой роста наноразмерных структур и особенностей их электрофизических свойств. В данном случае возникают гетероструктуры, компоненты которых одинаковы по химическому составу (углерод), но различаются по симметрии кристаллической решетки. Действительно, в литературе неоднократно обсуждался механизм зарождения алмазов на графите [2], фрагменты плоскостей которого являются важным компонентом структуры аморфного углерода, в том числе гидрированного (*a*-C:H) [3]. В данной работе будет показано, как такой механизм зарождения алмазов может объяснить гигантское усиление поглощения ИК-излучения на двухфоновных колебательных частотах, наблюдающееся в гидрированном аморфном углероде, содержащем мелкодисперсную медь (*a*-C:H:Cu).

1. Методика эксперимента

Пленки *a*-C:H:Cu выращивались совместным ионным распылением медной и графитовой мишеней планарным магнетроном в аргон-водородной плазме (80% Ar⁺ 20% H₂) на кремниевой подложке (поверхность (100)) при 200°C. Распыление производилось в потоке рабочего газа при давлениях от 5 до 15 мТорг и мощности магнетрона 350–450 Вт (при давлении 8 мТорг, напряжение 360–380 В). Как было показано ранее [3], слои, выращенные при таких условиях, обогащены алмазоподобным

компонентом (тетраэдрический углерод). Выращенные слои подвергались одночасовому отжигу в вакууме при температуре 220°C.

Слои исследовались с помощью ИК-спектроскопии поглощения в диапазоне колебательных мод связей C–C и C–H в *a*-C:H. Помимо однопроходного поглощения при нормальном угле падения мы для улучшения контраста измеряли также двухпроходное поглощение в геометрии на отражение при угле падения 45°.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 показан типичный спектр двухпроходного пропускания выращенных слоев, модифицированный присутствием меди. Видно, что интенсивность характерных колебательных частот связанного водорода (3000–2800 см⁻¹) значительно снижается введением металла. Но еще более важное следствие введения меди заключается в появлении новых полос в области двухфоновного поглощения алмаза (2000–2200 см⁻¹ [1]) и рамановских частот графита (полоса G при 1575 см⁻¹ и полоса D с менее точно определяемой частотой,

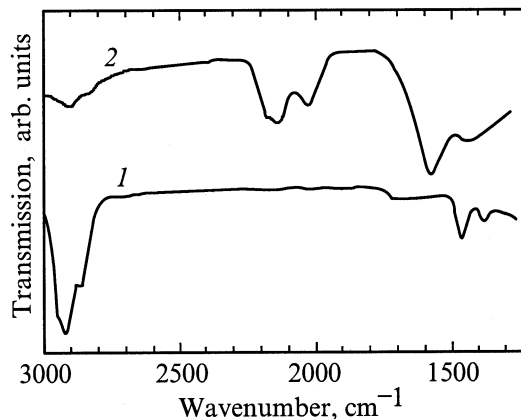


Рис. 1. Двухпроходный ИК-спектр пропускания *a*-C:H (1) и *a*-C:H:Cu (2).

лежащей около 1400 cm^{-1}) [4]. В таблице представлены для сравнения опубликованные данные о характерных признаках двухфононных полос поглощения в массивном алмазе и параметры полос поглощения, вызванных медью в $a\text{-C:H}$ в той же спектральной области. В нашем случае количество характерных спектральных признаков меньше, но достаточно точное совпадение частоты полос в пленке $a\text{-C:H:Cu}$ с двухфононными полосами массивного алмаза дает возможность назвать их для краткости псевдо-алмазными полосами.

Сам факт совпадения говорит об образовании алмазов в аморфном углероде, содержащем ультрадисперсную медь. Наноскопические размеры медных кластеров ($\sim 3 \text{ nm}$) [5] приводят к увеличению их активности как катализатора нуклеации алмаза. Таким образом, температура образования алмаза уменьшается с $800\text{--}900^\circ\text{C}$, необходимых в стандартном промышленном процессе газовой эпитаксии, до 200°C .

Нумерация полос в таблице совпадает с нумерацией на рис. 2, где с большей детализацией показано поглощение в двухфононной области для образцов как до, так и после отжига. Видно, что в результате отжига при температуре, незначительно превышающей температуру роста пленки, доминирует полоса I, совпадающая по частоте с полосой поглощения массивного алмаза, имеющей не вполне понятную природу и соответствующей некоторой двухфононной комбинации в асимметричной зоне Бриллюэна [6]. Положения полос III и IV также хорошо совпадают с данными для массивного алмаза. Полоса II, ясно видимая в $a\text{-C:H:Cu}$ только до отжига, сдвигается в низкочастотную область на $\sim 16 \text{ cm}^{-1}$. То же самое относится к полосе V, к видимой, наоборот, после отжига. Что касается активации в спектре оптического поглощения рамановских частот графита, то этот эффект уже наблюдался [7] и был приписан интеркаляции графитовых фрагментов медью. Соответствующие полосы для

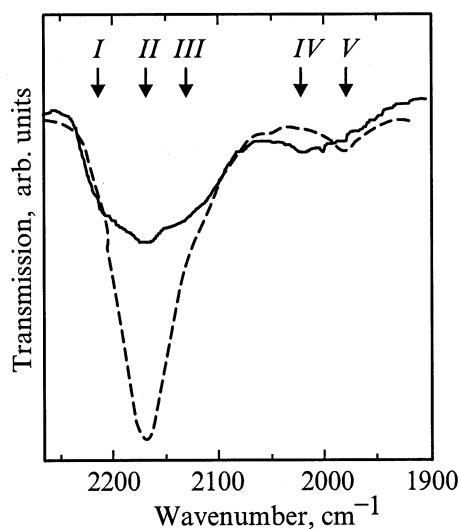


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектра пропускания пленки $a\text{-C:H:Cu}$ непосредственно после выращивания (сплошная линия) и после отжига в течение 1 часа при $T = 220^\circ\text{C}$ (штриховая линия).

Параметры двухфононных полос поглощения алмаза

Номер полосы	I	II	III	IV	V
Волновые числа (эксперимент), cm^{-1}	2210	2177	2137	2024	1977
Волновые числа (литература), cm^{-1}	2210	2177	2153	2024	1968

краткости назовем псевдорамановскими. Тот же самый феномен наблюдался и в $a\text{-C:H}$, легированном рядом других элементов [4]. Как видно на рис. 2, полуширина доминирующей полосы при 2177 cm^{-1} равна 30 cm^{-1} , что дает оценку дисперсии края зоны Бриллюэна, соответствующую алмазному нанокристаллу размером около 2 nm .

3. Обсуждение

Оценка коэффициента поглощения в точке максимума псевдоалмазных полос дает как минимум несколько сотен cm^{-1} , что значительно превосходит 14 cm^{-1} для массивного алмаза [1]. Этот факт тем более удивителен, если принять во внимание, что алмазная нанозона не заполняет всего пространства. Таким образом, сам факт наблюдения двухфононного поглощения в тонких пленках показывает наличие механизма гигантского усиления. Такой эффект возникает, по-видимому, в результате гетероэпитаксиального роста алмазов на поверхности (0001) графитовых фрагментов. В результате возникает гетероструктура, показанная на рис. 3. Множественное повторение таких структурных единиц приводит к возможности использования модели диэлектрической среды, которая послужит базисом для нашей теории гигантского усиления двухфононного поглощения.

Как уже отмечалось ранее [5], сораспыление графита и меди ведет к формированию диэлектрической матрицы, содержащей проводящие кластеры на медной основе. Было также показано, что такая среда удовлетворительно описывается в рамках модели эффективной среды с учетом весовых вкладов всех возможных лоренцевых осцилляторов. Будем считать основным структурным элементом материала многократно повторенную гетероструктуру, изображенную на рис. 3. Примем также во внимание то, что концентрация π -электронов в графите возрастает благодаря его интеркаляции медью [8]. Интеркаляция графитовых фрагментов медью, таким образом, приводит к зависимости их плазменной частоты от эффективности интеркаляции (которая в свою очередь зависит от температуры) и от концентрации меди. В рамках адаптированной модели диэлектрическая проницаемость среды ϵ может быть записана в виде [5]

$$\epsilon = (1 - \theta)\epsilon_G + \frac{\theta(\epsilon_D - \epsilon_G)\epsilon_G}{\epsilon_D - \epsilon_G + f(\epsilon_D - \epsilon_G)}, \quad (1)$$

где ϵ_G и ϵ_0 равны соответственно проницаемости графитовой и алмазной компонент, θ — объемная кон-

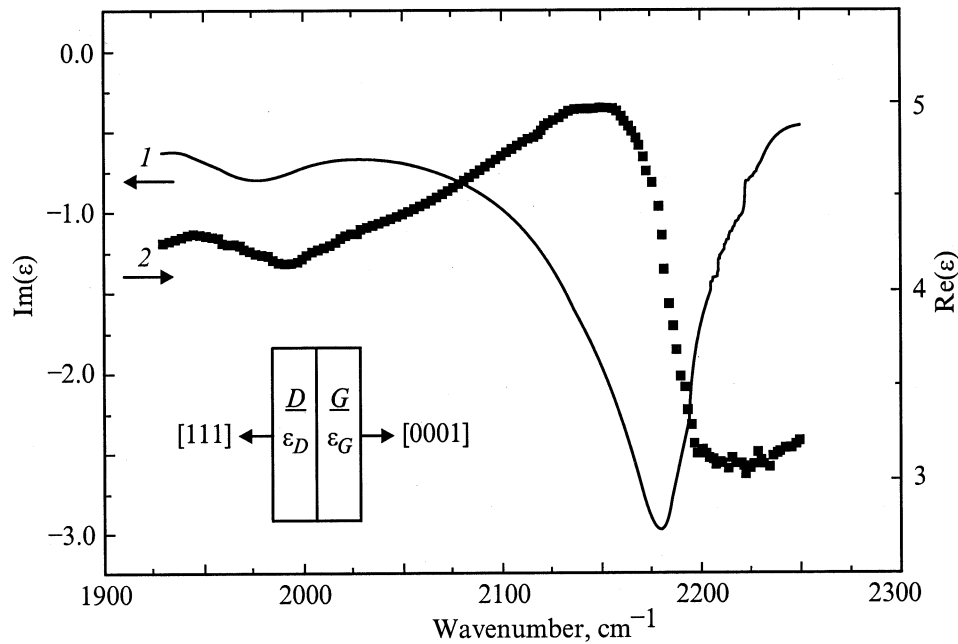


Рис. 3. Дисперсионные зависимости мнимой и вещественной частей диэлектрической проницаемости a -C:H:Cu после отжига, вычисленные с помощью процедуры Крамерса–Кронига на основании экспериментальных данных рис. 2. На врезке: модель гетероэпитаксиальной структуры алмаз-графит, являющейся элементарной ячейкой исследуемой среды.

центрация алмазной фазы, f — форм-фактор, который с учетом квазидвумерности алмазно-графитовых структурных элементов равен $1/2$. Как следует из опубликованных данных о диэлектрической проницаемости пленок C:H:Cu, при концентрациях меди менее 15% дисперсия ε вне области двухфононного поглощения практически отсутствует и ε можно считать равным $\varepsilon_a = 4.2$ (для 14% Cu) [5]. Используя этот факт как отправную точку, мы применили упрощенные преобразования Крамерса–Кронига и сократили пределы интегрирования до интересующего нас спектрального диапазона $\nu \in (1900–2300) \text{ cm}^{-1}$

$$n(\nu_0) = C + \frac{2}{\pi} \int_A^B \frac{k(\nu)\nu d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2},$$

$$C = \varepsilon_a^{1/2}; \quad A = 1900 \text{ cm}^{-1}; \quad B = 2300 \text{ cm}^{-1}, \quad (2)$$

где $k(\nu)$ — коэффициент экстинкции. Для исследованных пленок $k_1(\nu)$ было вычислено на основе экспериментальных данных, показанных на рис. 2. Величина ε_D в уравнении (1) была найдена с помощью соотношения $\varepsilon_D = n^2(\nu)$, а $n(\nu)$ в свою очередь вычислялось по формуле (2) с коэффициентом $C = 2.4$, равным коэффициенту преломления массивного алмаза в видимом и ближнем ИК спектральном диапазоне. В качестве коэффициента экстинкции массивного алмаза использовались данные $k_1(\nu)$ в двухфононном спектральном диапазоне [1].

Результаты расчета действительной и мнимой частей проницаемости пленок показаны на рис. 3. Видно, что полученная мнимая часть проницаемости хорошо повторяет принципиальные особенности исходного спектра (рис. 2), а действительная часть в интересующем нас интервале демонстрирует аномальную дисперсию. Надлежит заметить, что в модели нет подгоночного параметра за исключением объемной доли алмазной нанофазы, которая достаточно невелика (0.1–0.2). Привлекает внимание тот факт, что коэффициент двухфононного поглощения достигает максимума при 2177 cm^{-1} в полном согласии с экспериментом.

Используя данные ε_D и вычисленную проницаемость пленки, с помощью уравнения (1) можно получить проницаемость графитовой компоненты пленки ε_G , мнимая часть которой при различном количестве алмазной фазы показана на рис. 4. Моделирование позволяет установить, что наноалмазы, образовавшиеся на графитовых фрагментах, вызывают аномально высокий диэлектрический отклик в графитовой фазе на частоте двухфононного поглощения. Этот отклик становится сильнее с увеличением объемной концентрации алмаза. Для анализа фактора усиления опишем отклик графитовой компоненты лоренцианом следующего вида:

$$\varepsilon_G(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{\omega_{p0}^2 \tau_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)\tau_0 + i\omega}, \quad (3)$$

где ω_p — плазменная частота графитовой компоненты, легированной медью, ω_0 — характеристическая частота, соответствующая частоте двухфононного поглощения,

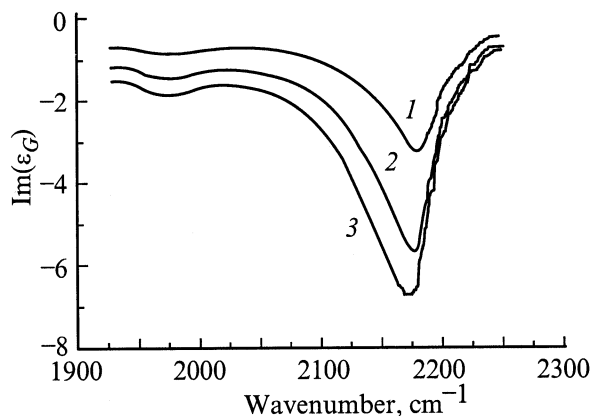


Рис. 4. Реконструкция диэлектрической проницаемости ε_G для легированной медью графитовой составляющей a -C:H:Cu в соответствии с приближением эффективной среды при различных объемных долях алмазной фазы θ . θ : 1 — 0.1; 2 — 0.2; 3 — 0.5.

τ_0 — время релаксации осциллятора, ε_0 — низкочастотная диэлектрическая проницаемость графита. Интеркаляция графитовых фрагментов медью приводит к зависимости их плазменной частоты от эффективности интеркалирования (которая в свою очередь зависит от температуры) и от объемной концентрации меди. Таким образом, механизм усиления поглощения заключается в возбуждении плазменных волн в алмазно-графитовом интерфейсе и их последующей релаксации. Выражение для коэффициента усиления фоновое поглощения электромагнитных волн может быть записано в виде

$$A = \frac{\tau_0 \omega_{p0}^2}{\tau_1 \omega_{p1}^2}. \quad (4)$$

Уравнение (4) получено прямым сравнением мнимых частей диэлектрической проницаемости осцилляторов, возбужденных в алмазном нанокристалле механизмом двухфононного поглощения (индекс 1) и осциллятором графитового фрагмента (индекс 0), возбужденного осциллятором 1 посредством электромагнитной индукции. Анализ данных по двухфононному поглощению [1] дает следующие параметры осциллятора для объемного алмаза: $\nu = 2177 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_1 = 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ s}$, $\omega_{p1} = 2.3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Для алмаза, сформировавшегося на графитовом нанокластере, из данных рис. 2 получаем $\tau_0 = 1.1 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, $\omega_{p0} = 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. С использованием этих двух наборов параметров из уравнения (4) можно получить оценку значения A , которое по порядку величины оказывается равным 10^3 . Это значение находится в хорошем согласии с экспериментом. Согласно выражению (4), отжиг повышает плазменную частоту графита, интеркалированного медью, что можно приписать более высокой эффективности интеркаляции графитового фрагмента атомами меди при отжиге.

Таким образом, было экспериментально продемонстрировано, что благодаря аномальному усилению двухфононного поглощения в наноалмазах, погруженных в матрицу аморфного углерода, содержащую наноразмерные включения проводящей фазы, можно получить ценную информацию о зародышеобразовании алмаза на ранней стадии. Более того, полосы двухфононного поглощения в силу невозможности имитации могут служить верным признаком наличия алмазов.

Эта работа была поддержана грантом РФФИ № 97-02-18110.

Список литературы

- [1] F.A. Johnson. *Progress in Semicond.* **9**, 181 (1965).
- [2] J.C. Angus, A. Argoitia, R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang, Y. Wang. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A342**, 195 (1993).
- [3] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmachev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag.* **B76**, 973 (1997).
- [4] J.H. Kaufman, S. Metin, D. Saperstein. *Phys. Rev.* **B39**, 13 053 (1989).
- [5] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmachev, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag.* **B73**, 715 (1996).
- [6] G. Dolling, R.A. Cowley. *Proc. Phys. Soc. (London)* **88** 463 (1966).
- [7] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *ЖТФ* **65**, 9 186 (1995).
- [8] E.A. Smorgonskaya, V.I. Ivanov-Omskii. In: *Diamond-Based Composites and Related Materials*/Ed. by M. Prelas, A. Benedictus, L-T.S. Lin, G. Popovici, P. Gielisse. Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht. V. 38, NATOASI Series 3 (1997). P. 203.