

УДК 535.343.2

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВТОРОГО ПОРЯДКА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Н. Н. Мельник, Т. Н. Заварицкая

*Исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) второго порядка различных образцов разупорядоченного углерода. Образцы создавались разными технологическими методиками – напыление, облучение и др. Показано, что существуют образцы, у которых спектр КРС второго порядка соответствует не удвоенной плотности фононных состояний, а обертонам спектра первого порядка. Сделан вывод о существовании слабо взаимодействующих "квазимолекулярных" наночастиц углерода.*

Материалы на основе углерода, в настоящее время, являются одними из наиболее изучаемых объектов. Однако до сих пор нет единого мнения о структуре углеродных соединений, особенно разупорядоченных. Применение вычислительной техники в спектроскопии позволило создавать базы данных спектральной информации и существенно облегчило поиск и сравнение спектров, полученных в различное время и на различных образцах. В данной статье приведены некоторые общие закономерности в спектрах КРС второго порядка образцов разупорядоченного углерода, полученных в разное время на различных технологических установках.

Вследствие закона сохранения импульса в процессе КРС первого порядка участвуют фононы с малым волновым вектором, порядка волнового вектора возбуждающего излучения. В процессе КРС второго порядка участвуют два фонона, для которых векторная сумма волновых векторов мала и также равна волновому вектору возбуждающего излучения. В спектрах второго порядка КРС кристаллов максимумы полос соответствуют удвоенным частотам или комбинации частот, соответствующих максимумам плотности фононных состояний в зоне Бриллюэна. Поэтому, из-за дисперсии фононов, в спектрах

второго порядка КРС кристаллов максимумы полос не являются удвоенными частотами полос первого порядка или их комбинацией. В слабо связанных молекулах внутримолекулярные колебания практически бездисперсионные, поэтому полосы спектра КРС второго порядка являются удвоенными частотами полос первого порядка или их комбинацией [1].

Сравнение большого числа (несколько сотен) спектров КРС различных модификаций углерода, синтезированных на различных установках и в разное время, выявило интересную особенность в спектрах второго порядка.

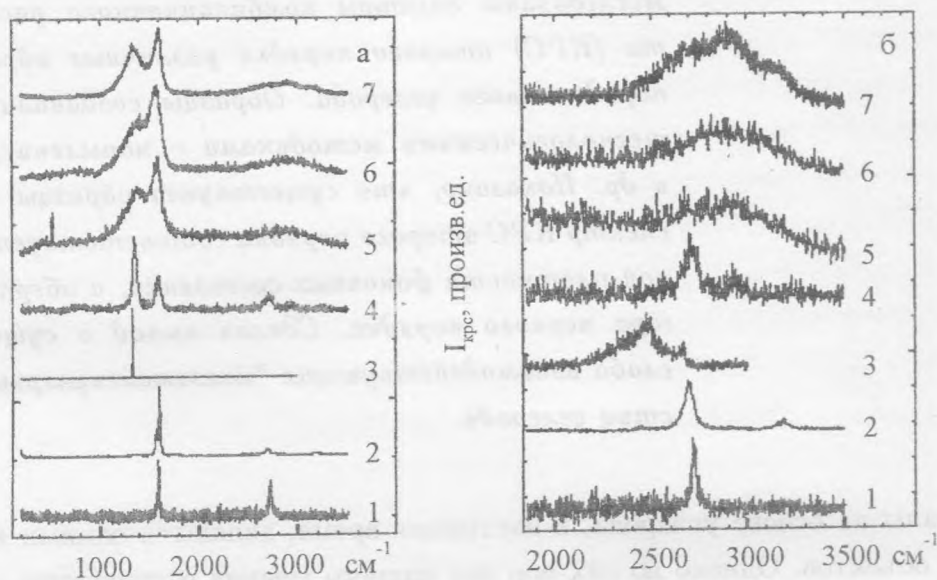


Рис. 1. Общий вид спектров КРС различных модификаций углерода (а) и нормированные по интенсивности спектры второго порядка (б). (1) – монокристалл графита; (2) – однослойные нанотрубки; (3) – алмаз; (4) – углерод, полученный при дуговом разряде; (5) – углеродная пленка, напыленная на кремниевую подложку; (6) – углеродная пленка, полученная разложением углеводорода; (7) – пирографит, облученный углеродной плазмой.

На рис. 1 приведены характерные спектры КРС различных модификаций углерода. Нужно отметить, что при одной и той же методике синтеза, в зависимости от технологических параметров, возможен синтез углеродного соединения с различными структурами.

На рис. 1 хорошо видно, что если структура является кристаллической (монокристалл графита, однослойные нанотрубки, алмаз), максимумы полос в спектре второго порядка не соответствуют удвоенным частотам спектра первого порядка. Спектры

второго порядка совпадают с удвоенными частотами максимумов плотности фононных состояний или их комбинаций [2].

При разупорядочении графита в спектре КРС возникает полоса  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ . Эту полосу приписывают или нарушению правил отбора для точки К зоны Бриллюэна графита [3], или появлению наряду с  $sp^2$  связями  $sp^3$  связей [4]. При более сильном разупорядочении (напыление углерода на холодную подложку, имплантация тяжелыми ионами) происходит значительное уширение этих полос. При этом интересные изменения происходят в спектре второго порядка. Наряду с полосой  $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$  появляются полосы  $\sim 2940 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 3170 \text{ см}^{-1}$  (кривая 4, рис. 1). Эти полосы также уширяются с разупорядочением структуры, и спектр второго порядка превращается в широкий контур, занимающий область  $\sim 2400 - 3300 \text{ см}^{-1}$ . Для некоторых образцов разупорядоченного углерода (кривая 7, рис. 1) хорошо видно, что данный контур состоит, как минимум, из трех полос.

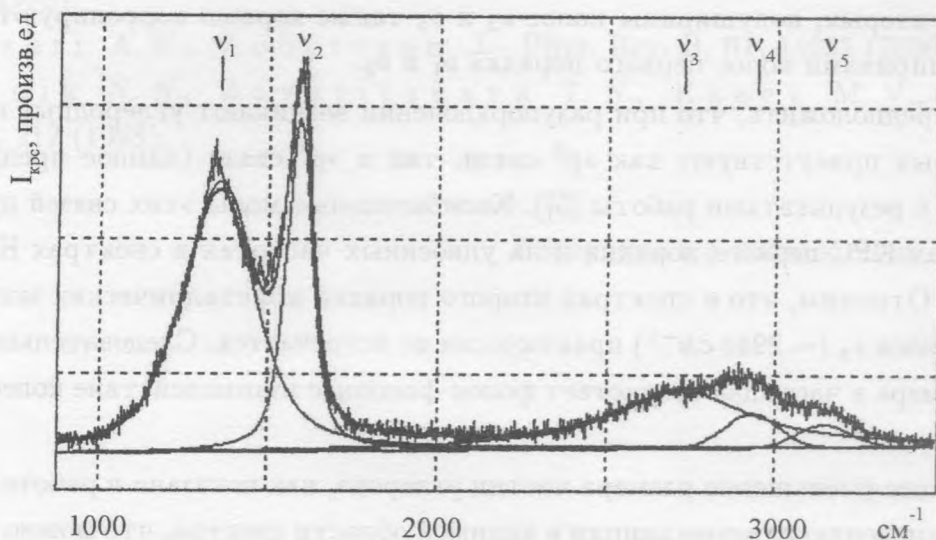


Рис. 2. Общий вид математического разложения на составляющие контуры кривой 7 рис. 1. Вертикальными черточками отмечены положения максимумов составляющих полос.

Для анализа формы спектра КРС было выполнено математическое разложение экспериментальной кривой на составляющие полосы. При разложении сложного контура (рис. 2) предполагалось, что составляющие кривые симметричны. Рассмотрим результаты разложения, приведенные в таблице (естественно понимая, что обратная спектральная задача некорректна и полученные данные являются полуколичественными).

Таблица частот ( $\nu$ ) и полуширин ( $\Delta\nu$ ) составляющих полос

полоса	$\nu$ (см <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (см <sup>-1</sup> )	$2\nu_1$ (см <sup>-1</sup> )	$\nu_1 + \nu_2$ (см <sup>-1</sup> )	$2\nu_2$ (см <sup>-1</sup> )
$\nu_1$	1355	259			
$\nu_2$	1593	90			
$\nu_3$	2723	488	2710		
$\nu_4$	2935	190		2948	
$\nu_5$	3150	179			3186

Из таблицы ясно видна корреляция между полосами первого порядка ( $\nu_1, \nu_2$ ) и полосами второго порядка ( $\nu_3, \nu_4, \nu_5$ ). Во-первых, с хорошей точностью (порядка 1%) полосы второго порядка являются обертонами полос первого порядка:  $\nu_3 = 2\nu_1$ ,  $\nu_4 = \nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_5 = 2\nu_2$ ; во-вторых, полуширины полос  $\nu_3$  и  $\nu_5$  также хорошо коррелируют с удвоенными полуширинами полос первого порядка  $\nu_1$  и  $\nu_2$ .

Можно предположить, что при разупорядочении возникают углеродные наночастицы, в которых присутствуют как  $sp^2$  связи, так и  $sp^3$  связи (данное предположение согласуется с результатами работы [5]). Колебательные моды этих связей проявляются в спектрах КРС первого порядка и на удвоенных частотах в спектрах КРС второго порядка. Отметим, что в спектрах второго порядка кристаллических модификаций углерода полоса  $\nu_4$  ( $\sim 2940$  см<sup>-1</sup>) практически не встречается. Следовательно, с уменьшением размера в частицах возрастает фонон-фононное взаимодействие колебательных мод  $\nu_1$  и  $\nu_2$ .

Дальнейшее уменьшение размера частиц углерода, как показано в работе [6], приводит к возникновению люминесценции в видимой области спектра, что можно объяснить усилением взаимодействия объемных электронных состояний с поверхностными электронными состояниями наночастицы.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

возможно существование углеродных наночастиц, в которых присутствуют как  $sp^2$  связи, так и  $sp^3$  связи;

фононный спектр второго порядка таких наночастиц состоит из обертонов и суммарных тонов спектра первого порядка, т.е. частица обладает "молекулярными" свойствами.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект N 00-02-17864) и Российских программ "Физика твердотельных наноструктур" (N 2000-2Ф), "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (N 1), "Программа поддержки ведущих научных школ" (N 00-15-96-568).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кардона М. Рассеяние света в твердых телах, М., Мир, 1979.
- [2] Bilz H., Kress W. Phonon Dispersion Relations in Insulators, New York, Springer-Verlag, 1979.
- [3] Pocsik I., Hundhausen M., Koos M., Ley L. Journal of Non-Cryst. Sol., **227-230**, 1083 (1998).
- [4] Rzepka E., Lusson A., Ponomarev E. A. et al. Levi-Clement C, **36**, 587 (1998).
- [5] Ferrari A. C., Robertson J. Phys. Rev. B, **61**, 14095 (2000).
- [6] Melnik N. N., Zavaritskaya T. N., Rzaev M. V., et al. SPIE, **4069**, 212 (1998).

Поступила в редакцию 21 декабря 2000 г.