

ЭФФЕКТ ДВОЙНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ СВЕТА В НАНОГРАФИТНЫХ ПЛЕНКАХ

А. Н. Образцов, Е. А. Образцова, А. А. Золотухин, А. В. Тюрнина*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 24 августа 2007 г.

Представлены результаты экспериментального исследования комбинационного рассеяния света (КРС) в графитных пленках, полученных осаждением из газовой смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока. Методами сканирующей электронной и зондовой микроскопии было выявлено, что в зависимости от материала подложки и длительности процесса осаждения получаемые пленки представляют собой мезопористый материал, состоящий из наноразмерных кристаллитов графита, ориентированных базовой кристаллографической плоскостью перпендикулярно подложке, или атомарно гладкий слой графита нанометровой толщины, где атомные слои ориентированы вдоль подложки. Сравнительный КРС-анализ проводился для образцов пленок, полученных на никеле и кремнии при длительности процесса осаждения 5 и 60 мин, а также для образцов высокоупорядоченного графита. Показано, что наблюдаемые спектры КРС указанных образцов соответствуют механизму двойного резонанса. При этом зависимости положения и интенсивности линий КРС от длины волны возбуждающего излучения свидетельствуют о высокой степени структурного упорядочения графитных пленок, осаждавшихся на никеле в течение 5 мин. На основании полученных данных показано, что толщина этих пленок составляет 1.5 ± 0.5 нм.

PACS: 78.30.-j, 78.67.-n

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди различных наноматериалов, привлекающих в настоящее время повышенное внимание, особое место занимают фуллерены, углеродные нанотрубки, наноконусы, наностенки и другие наноразмерные модификации углерода. Общей особенностью этих углеродных образований, определяющей их физические свойства, является атомная структура, аналогичная обычному графиту. В графите каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами и все вместе они образуют гексагональную плоскую сетку. Параллельные атомные слои образуют кристаллический графит. Связь между атомами, принадлежащими соседним гексагональным слоям в графите, определяется слабыми силами Ван дер Ваальса. В то же время сила взаимодействия атомов, принадлежащих одному слою, имеет рекордное значение и обеспечивает высокую механическую проч-

ность каждого слоя, взятого в отдельности. Такое сильное взаимодействие определяется межатомными связями, формируемыми тремя из четырех валентных электронов, принадлежащих каждому из соседних атомов углерода. Оставшиеся валентные электроны (по одному у каждого атома) взаимодействуют, образуя еще одну существенно более слабую связь. Эти электроны оказываются слабо связанными с атомным остовом и обеспечивают высокую электропроводность графита вдоль направления атомных слоев. Различия в свойствах сфероподобных фуллеренов, цилиндрических нанотрубок и других наноуглеродных структур определяются степенью отличия формы образующих их атомных слоев от плоскости (такая форма имеет место в случае идеального монокристалла графита). Кроме этого относительно слабое взаимодействие между атомными слоями в многослойных структурах (онионы, многостенные нанотрубки и т. п.) приводит к некоторым отличиям в их свойствах от свойств монослойных наноструктур.

*E-mail: obraz@polly.phys.msu.ru

Исследование плоских моноатомных изолированных слоев графита (графенов) представляет значительный интерес для понимания фундаментальных механизмов, определяющих свойства различных нанокуглеродных материалов. Недавний прогресс в технологии получения изолированного графена позволил осуществить ряд экспериментальных исследований его электронных свойств [1–3]. Выявленные в ходе таких исследований свойства графена, а также пленок графита, состоящих из нескольких атомных слоев, вызывают значительный интерес с точки зрения их практического использования [4–6]. Одна из наиболее важных особенностей этих материалов состоит в специфической зависимости энергии электронов от импульса, которая в окрестности точки K зоны Бриллюэна имеет характер, близкий к линейному. При этом ветви дисперсионных зависимостей энергии электронов, ответственные за формирование валентной зоны и зоны проводимости, пересекаются на уровне Ферми. Такая конфигурация энергетической зонной структуры является фундаментальной причиной проявления графитом проводимости, аналогичной полуметаллам (или полупроводникам с нулевой запрещенной зоной), а также ряда других эффектов. Одним из таких эффектов, который привлек в последнее время значительное внимание, является резонансное комбинационное рассеяние света (КРС).

Обычно КРС в кристаллах наблюдается на частотах, соответствующих фононам в окрестности центра зоны Бриллюэна (точке Γ), значения импульсов которых близки к нулю. Поскольку энергетический зазор между разрешенными электронными состояниями графита (и графена) составляет в точке Γ (в которой электроны также имеют нулевой импульс) более 15 эВ (см., например, [7]), то КРС на частоте около 1580 см^{-1} , обусловленной рассеянием на таких фононах, имеет характер нерезонансного рассеяния. Соответствующая линия КРС обозначается в литературе как G -линия. Энергетические уровни, между которыми возможны переходы электронов в окрестности точки K зоны Бриллюэна, отделены друг от друга на величину, которая линейно зависит от импульса электронов и изменяется в пределах от нескольких эВ до нуля. Это создает условия для резонансного рассеяния света при условии, что изменение импульса участвующих в этом процессе электронов будет каким-либо образом скомпенсировано. Такая компенсация возможна за счет: (а) одновременного излучения (или поглощения) фонона с таким же импульсом и упругого взаимодействия электронов со структурными дефектами [8]

или (б) при участии в процессе рассеяния двух фононов с одинаковыми по величине, но направленными в противоположные стороны импульсами [9–11]. Два последовательных перехода электрона между реальными состояниями, различающимися, соответственно, энергией и импульсом, позволяет говорить о наличии «двойного резонанса». Наблюдаемые при таком двойном резонансе линии КРС располагаются на частотах около 1350 см^{-1} (для однофононного КРС с участием дефектов) и 2700 см^{-1} (для КРС с участием двух фононов) и обычно обозначаются соответственно как линия D и линия D^* (или, иногда, $2D$). Частота двойного резонансного КРС (1350 см^{-1}) обусловлена фононами в области около точки K зоны Бриллюэна. Поскольку импульсы фононов и электронов, участвующих в процессе КРС, практически равны, энергия фононов (или частота КРС на линиях D и D^*) оказывается зависящей от энергии квантов возбуждающего света. Эта зависимость определяется дисперсионной зависимостью для оптических фононов в окрестности точки K зоны Бриллюэна, так как импульсы электронов и, соответственно, фононов линейно зависят от разницы энергий основного и возбужденного электронных состояний.

Наличие сильного электрон-фононного взаимодействия, проявляющееся в эффекте двойного резонанса, позволяет путем исследований с помощью КРС получить важную информацию о структурных и электронных свойствах нанокуглеродных материалов на основе графена. В частности, по спектрам КРС может быть установлено количество графеновых слоев в тонких пленках, а также уровень дефектности наноструктурированного графитоподобного материала [8–11]. Такие исследования также могут быть полезны для установления природы электронных процессов, происходящих в наноструктурированных углеродных материалах. В данной работе исследование двойного резонансного КРС было выполнено для двух разновидностей наноразмерных графитоподобных пленочных материалов, представляющих интерес для различных применений в электронике [12, 13].

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве объектов исследований в данной работе использовались углеродные пленки, полученные осаждением из газовой смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока.

Условия осаждения соответствовали получению графитоподобного материала: концентрация метана составляла около 8%, температура подложки — около 1000 °С, давление газовой смеси — около 10 кПа, плотность тока разряда — около 0.5 А/см². Подробное описание использовавшейся методики и влияния параметров осаждения на состав и характеристики получаемого материала представлено в работе [14]. Исследовавшиеся углеродные пленки были получены на подложках из кремния и никеля. В качестве кремниевых подложек использовались стандартные монокристаллические пластины. Никелевые подложки изготавливались из листового материала с поликристаллической структурой. Толщина подложек обоих типов составляла около 0.5 мм. Максимальный размер использовавшихся подложек был 25 × 25 мм. При анализе зависимости свойств получаемых пленок от материала подложки для обеспечения идентичности условий их осаждения использовались также подложки размером 10 × 10 мм, которые одновременно помещались в реактор по четыре штуки (по две подложки из Ni и Si).

Как было показано ранее (см., например, [14]), при указанных выше условиях на подложках обоих типов образуется графитоподобный материал. При длительности осаждения более 45 мин такие пленки представляют собой материал, состоящий из пластинчатых кристаллитов графита. Толщина кристаллитов по данным электронной микроскопии составляет от 1 до 100 нм, а их размеры в других направлениях (длина, высота) достигают 2–4 мкм. Каждый кристаллит представляет собой пакет из параллельных высокоупорядоченных графеновых слоев. Все кристаллиты имеют преимущественную ориентацию базовой кристаллографической плоскости (0001) вдоль нормали к поверхности подложки (с отклонением ±20°). В других направлениях расположение кристаллитов хаотично. Касание торцов одних кристаллитов с боковой поверхностью других приводит к формированию механически стабильной самоорганизованной мезопористой структуры с характерным размером пор около 0.5–2 мкм.

Такие нанографитные пленки были подробно исследованы нами ранее (см., например, [12–14]), при этом если длительность процесса осаждения превышала 45 мин, никаких существенных различий в их свойствах для различных материалов подложек обнаружено не было. Однако при уменьшении длительности осаждения до нескольких минут характеристики получаемых пленок для подложек из кремния и никеля существенно различались. Отметим, что такое различие сохранялось и в случае,

если осаждение пленки проводилось в одинаковых условиях, когда на подложкодержателе располагались (в шахматном порядке) подложки обоих типов. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) полученные в этих условиях пленки на кремниевых подложках имели однородную относительно гладкую поверхность, формируемую мелкими (около 2 нм) образованиями, структура которых не могла быть определена с помощью использовавшегося микроскопа JEOL JSM 6700F, оборудованного полевым катодом. Спектры КРС этих пленок содержали широкие линии, характерные для аморфного углеродного материала. Полученные характеристики находятся в согласии с имеющимися представлениями о процессах роста графитных пленок, в соответствии с которыми на начальной стадии происходит формирование зародышей, которые затем под действием имеющегося у поверхности подложки электрического поля увеличивают свои размеры преимущественно вдоль направления поля, т. е. перпендикулярно подложке [14, 15].

Изображения РЭМ для пленок, полученных при тех же условиях на никеле, показывают, что они также имеют однородную структуру по всей поверхности подложки. Однако в этой структуре выделяются два различных элемента: гладкие участки с характерным размером 0.5–2 мкм и разделяющие их гребневидные образования высотой порядка 10–50 нм. Аналогичная форма поверхности пленок была выявлена с помощью сканирующей атомно-силовой (АСМ) и туннельной (СТМ) микроскопии. В качестве примера на рис. 1 приведено одно из характерных АСМ-изображений такой пленки. Полученные с помощью СТМ изображения гладких участков пленки оказались аналогичны СТМ-изображениям для атомарно гладкой поверхности высокоупорядоченного графита¹). Образование графита на никеле также согласуется с имеющимися общими представлениями, в соответствии с которыми, благодаря совпадению параметров кристаллических решеток, возможен гетероэпитаксиальный рост графита на поверхности (111) никеля (см., например, [16]). При этом атомные слои (графены) в образующейся графитной пленке располагаются вдоль поверхности подложки. Однако с увеличением длительности осаждения возможен отрыв отдельных слоев и образование фрагментов, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки [16]. Скорость осаждения

¹) Данные измерения проводились К. Н. Ельцовым и Б. В. Андрюшечкиным (ИОФ РАН) с использованием вакуумного СТМ Sigma Scan GPI-300.

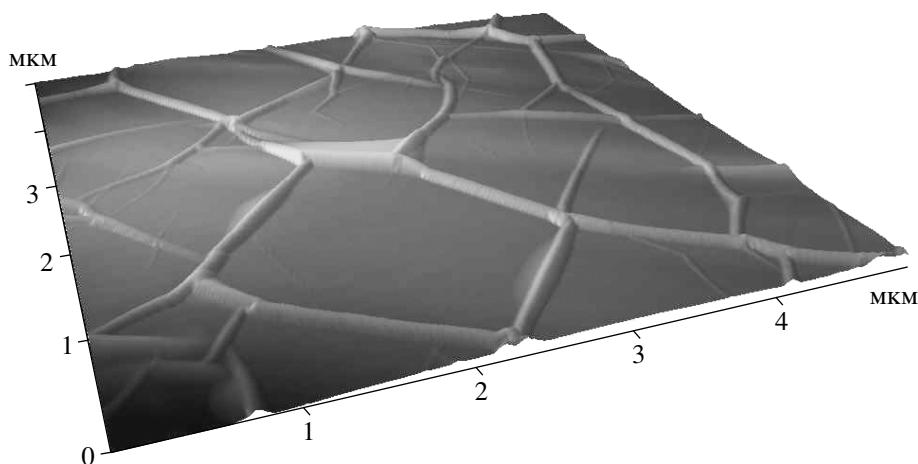


Рис. 1. Типичное АСМ-изображение графитной пленки, полученной на подложке из поликристаллического никеля

углерода на краях таких фрагментов значительно выше, чем на гладкой поверхности [15], и при большой длительности процесса его результат оказывается неотличим от того, который получается при использовании кремниевых подложек. Формирование мезопористой структуры для пленок на никелевых подложках происходит при длительности процесса осаждения около 30 мин. При длительностях менее 15 мин пленки остаются относительно гладкими (см. рис. 1). Наличие гребнеобразных образований на таких пленках связано, по нашему мнению, с различием между коэффициентами теплового расширения графита и никеля. Это различие приводит к тому, что при остывании образца от температуры, при которой происходило осаждение пленки (около 1000 °С), до комнатной никелевая подложка сжимается несколько больше, чем находящаяся на ней графитная пленка. В тех местах, где адгезия пленки выше, ее поверхность остается после остывания гладкой, а там, где адгезия хуже, при остывании сжимаемая пленка образует складки и вспученности. Различия в адгезии могут быть обусловлены тем, что на поверхности поликристаллической подложки никеля имеются кристаллиты с различной ориентацией поверхности. На тех кристаллитах, чья грань (111) выходит на поверхность подложки, возможен гетероэпитаксиальный рост графита [16], который будет приводить к существенно более высокой адгезии на таких участках поверхности подложки по сравнению с областями, соответствующими кристаллитам с другой кристаллографической ориентацией граней, выходящих на внешнюю поверхность подложки.

Дополнительно к пленочным образцам проводилось исследование образца высокоориентированного пиролитического графита HOPG SPI-3 GRADE (производство компании SPI West Chestr, PA 19381 USA).

Спектры КРС записывались при возбуждении на разных длинах волн с использованием следующих спектрометров: для 1064 нм — Bruker FR 1 106; для 647 нм и 514 нм — Jobin Yvon T64000, для 532 нм и 325 нм — Renishaw inVia Raman Microscope. Во всех случаях уровень мощности лазерного излучения выбирался на уровне, при котором нагрев образца, возможный за счет поглощения света, не вызывает заметного изменения в спектре КРС.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КРС И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены типичные спектры КРС, полученные для трех типов исследовавшихся графитных материалов: образец высокоориентированного пиролитического графита (спектр 1), пленка, полученная осаждением на никеле при длительности процесса 5 мин (спектр 2), и пленка, полученная осаждением при длительности процесса 60 мин (спектр 3). Спектры образцов пленок, осаждавшихся при длительностях более 45 мин практически не отличались друг от друга для различных подложек (кремний или никель) и для различного времени осаждения в пределах от 45 до 180 мин. Представленные на рис. 2 спектры были получены при возбуждении аргоновым лазером на длине волны 514 нм. Все

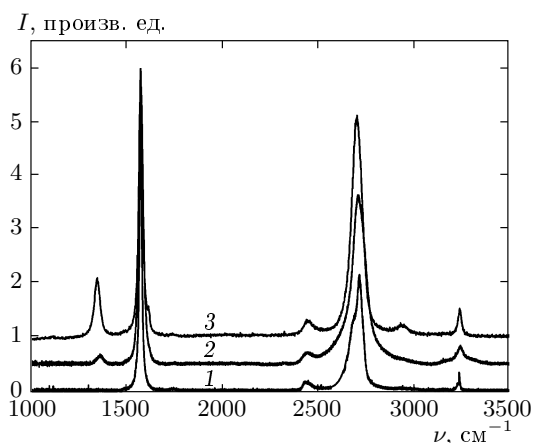


Рис. 2. Спектры КРС образцов высокоориентированного пиролитического графита (1), графитной пленки, полученной на никеле при длительности осаждения 5 мин (2), и мезопористой графитной пленки, полученной при длительности осаждения 60 мин (3). Спектры получены при возбуждении на длине волны 514 нм. Все спектры нормированы на интенсивность линии G (1580 см⁻¹)

спектры представлены в виде зависимостей, нормированных на интенсивность линии G (1580 см⁻¹).

Форма спектров КРС типична для материалов этого рода (см., например, [10, 17]) и содержит линии G, D и D*, а также их высшие обертоны. Различия в интенсивности линий D указывают на степень структурного разупорядочения исследованных материалов. Наиболее высокоупорядоченным является образец пиролитического графита, для которого интенсивность линии D была ниже уровня шумов (спектр 1). Такой спектр соответствует квазимонокристаллическому материалу [17]. Наибольшее количество дефектов присутствует в нанографитных пленках, полученных при длительности осаждения 60 мин (спектр 3). По результатам КРС-анализа пленки, осаждавшиеся на никеле в течение 5 мин, имеют заметно более низкий уровень дефектности, чему соответствует более низкая интенсивность линии D (спектр 2). Заметное смещение положения этой линии в спектрах таких пленок в высокочастотную сторону на 15 см⁻¹ по отношению к линии D для пленок, осаждавшихся 60 мин, может объясняться наличием остаточных механических напряжений сжатия, возникающих из-за различия коэффициентов теплового расширения подложки и пленки (см. выше).

На рис. 3а,б представлены зависимости КРС от энергии квантов возбуждающего лазерного излуче-

ния для нанографитных пленок, полученных при длительности процесса осаждения 60 мин и 5 мин. Для наглядности показаны спектры, зарегистрированные при использовании лазеров с энергией квантов 1.2 эВ (длина волны 1064 нм, спектр 1), 2.4 эВ (длина волны 514 нм, спектр 2) и 3.8 эВ (длина волны 325 нм, спектр 3). Результаты исследований, проводившихся с использованием излучения с другой энергией квантов (1.9 эВ — длина волны 647.1 нм, 2.3 эВ — длина волны 532 нм и 2.5 эВ — длина волны 488 нм) указаны в виде положений линий D и D*.

Экспериментальные точки, отражающие зависимость положений линий D и D* от энергии квантов возбуждающего излучения, представлены также на рис. 4. Как следует из приведенных на этих рисунках данных, КРС-частота этих линий уменьшается с ростом энергии квантов возбуждающего излучения, что соответствует механизму двойного резонанса и ходу дисперсионных зависимостей для электронов и фононов в графите и графитоподобных материалах [7–11]. При этом в области малых значений энергии квантов эта зависимость имеет вид, близкий к линейному. Некоторое отклонение от линейной зависимости наблюдается в ультрафиолетовой области, что, по-видимому, отражает нелинейность дисперсионной зависимости для электронов (см., например, [8]).

Наиболее существенной особенностью спектров КРС, представленных на рис. 3а и 3б, является низкая интенсивность линии D для пленок, полученных при осаждении с длительностью процесса 5 мин. Эта линия проявляется в спектрах, полученных при возбуждении в «зеленой» области спектра, однако при использовании инфракрасного и ультрафиолетового излучения ее интенсивность оказывается ниже уровня шумов. Поскольку наличие этой линии в спектре обусловлено КРС с участием дефектов, на основании полученных данных можно утверждать, что такие пленки имеют существенно более высокий уровень структурного упорядочения по сравнению с пленками, полученными при осаждении с большей длительностью (60 мин). По данным СТМ-исследований пленки, полученные при осаждении с длительностью 5 мин, имеют атомарно гладкую поверхность в пределах протяженных областей размером порядка 1 мкм (см. сноску выше). Это позволяет сделать заключение, что такие пленки представляют собой графитный материал, состоящий из атомных слоев, располагающихся вдоль поверхности подложки, и имеющий степень структурного упорядочения, сравнимую с квазимонокристаллическим графитом.

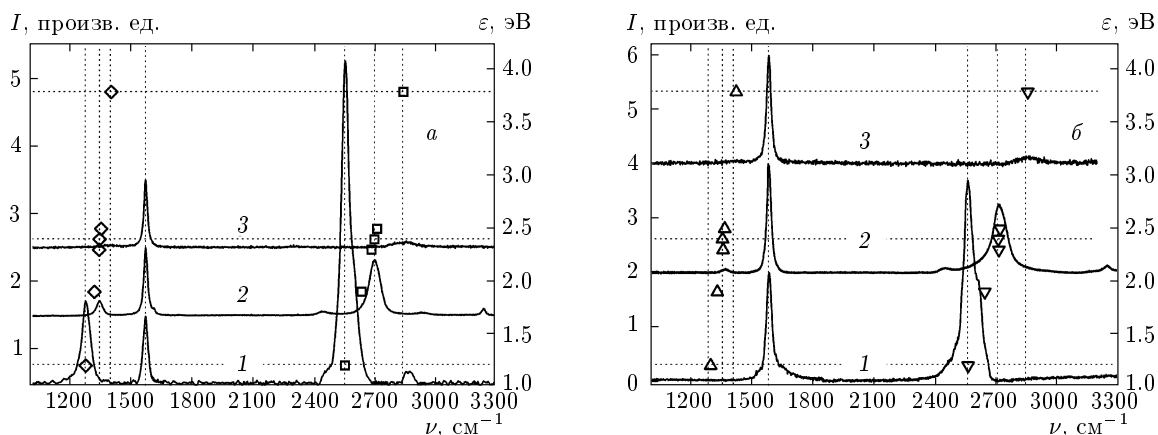


Рис. 3. Спектры КРС для нанографитных пленок, полученных осаждением при длительности процесса 60 мин (а) и 5 мин (б). Спектры регистрировались при возбуждении на длине волны 1064 нм (спектр 1), 514 нм (спектр 2) и 325 нм (спектр 3). Все спектры нормированы на интенсивность линии G (1580 см⁻¹). Символами \diamond и \triangle отмечено положение линии D, а символами \square и ∇ — положение линии D* в зависимости от энергии квантов ϵ возбуждающего лазерного излучения, соответствующих длинам волн 325, 488, 514, 532, 647 и 1064 нм (правая шкала). Вертикальными штриховыми линиями отмечено положение линий КРС, а горизонтальными — энергии квантов, при которых происходила регистрация показанных на рисунке спектров

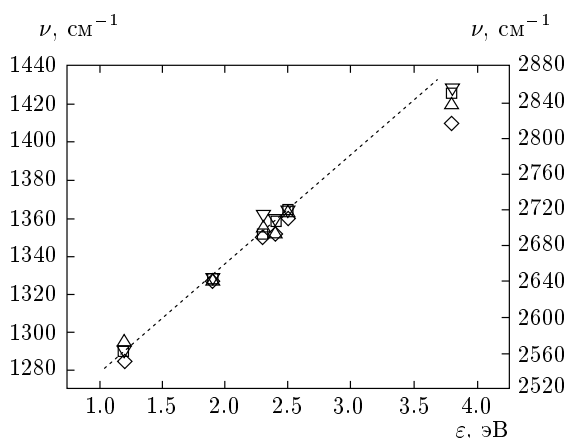


Рис. 4. Зависимость положения КРС-линий D (левая шкала) и D* (правая шкала) от энергии квантов ϵ возбуждающего излучения для графитных пленок, полученных при длительности процесса осаждения 5 мин (символ \triangle для линии D и символ ∇ для линии D*) и 60 мин (символ \diamond для линии D и символ \square для линии D*)

Отметим, что для пленок обоих типов интенсивности линий D и D* снижаются при увеличении энергии квантов возбуждающего излучения. Зависимости $I(\epsilon)$ представлены на вставке к рис. 5, за исключением данных по линии D для пленок, осаждавшихся в течение 5 мин, которые не показаны ввиду малой интенсивности этой линии. На рис. 5

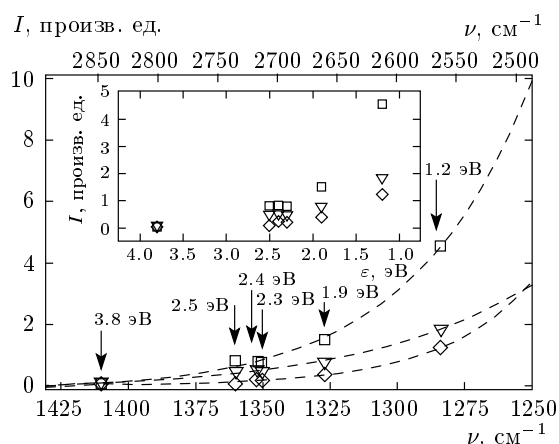


Рис. 5. Зависимости интенсивности линий D (нижняя шкала) и D* (верхняя шкала), нормированных на интенсивность линии G (1580 см⁻¹), от энергии квантов ϵ возбуждающего лазерного излучения (показано на вставке) и от положения этих линий в спектре КРС при различных возбуждениях (энергии квантов указаны стрелками). Экспериментальные точки \diamond и \square соответствуют нормированной интенсивности линий D и D* для пленки, полученной при длительности процесса осаждения 60 мин. Для пленки, полученной при длительности процесса осаждения 5 мин, приводятся экспериментальные точки (∇) только для линии D*. Штриховые линии показывают экспоненциальную аппроксимацию экспериментальных данных

также показаны соответствующие экспериментальные зависимости интенсивности КРС-линий от их частоты $I(\nu)$. В обоих случаях зависимости хорошо аппроксимируются экспоненциальными кривыми, что отражает, в частности, взаимосвязь между импульсами электронов и фононов, а также близкую к линейной зависимость импульса электронов от энергии квантов в окрестности точки K зоны Бриллюэна. Такое увеличение интенсивности КРС-линий может быть объяснено ростом плотности фононных состояний для графена в этой области (см., например, [9, 18]). В этом случае следует ожидать дальнейшее увеличение интенсивности линий D и D^* при уменьшении энергии квантов возбуждающего излучения вплоть до значений, соответствующих максимуму в плотности распределения фононных состояний около 1260 см^{-1} (см., например, [9]).

Однако при этом в случае более упорядоченных пленок (полученных при длительности осаждения 5 мин) уменьшение энергии квантов сопровождается увеличением интенсивности линии D^* (аналогично тому, как это происходит для пленок, осаждавшихся 60 мин) и, одновременно, снижением интенсивности линии D . Такое поведение КРС в этих высокоупорядоченных графитных пленках является нетривиальным с точки зрения механизма двойного резонанса. Поскольку наличие линии D обусловлено взаимодействием электронов со структурными дефектами, уменьшение относительной интенсивности этой линии с уменьшением энергии квантов означает уменьшение вероятности такого взаимодействия, так как само по себе наличие дефектов не может зависеть от энергии квантов излучения, возбуждающего КРС. Возможным объяснением наблюдаемого снижения интенсивности линии D при уменьшении энергии квантов возбуждающего излучения может быть эффект, известный под названием «парадокс Клейна» и состоящий в резком увеличении туннельной прозрачности потенциальных барьеров для релятивистских электронов [19]. В случае графита аналогичные условия тунnelирования могут быть реализованы благодаря баллистическому характеру движения электронов [20]. Вероятность достижения таких условий увеличивается для электронов в окрестности точки K зоны Бриллюэна, поскольку, в соответствии с дисперсионной зависимостью в этой области, импульс и скорость электронов увеличиваются при уменьшении энергии поглощаемых ими квантов света. В соответствии с работой [20], проявление парадокса Клейна для изолированных моноатомного и двойного графеновых слоев должно быть существенно различным, однако общий характер увеличения

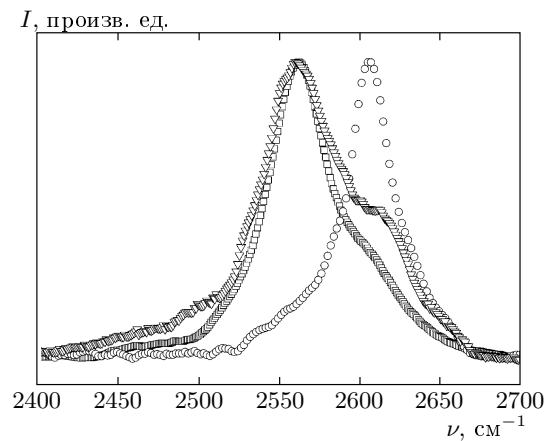


Рис. 6. Участки спектров КРС в области линии D^* , полученные при возбуждении на длине волны 1064 нм для образца высокоориентированного пиролитического графита (\circ) и для пленок, осаждавшихся при длительности процесса 60 мин (\square) и 5 мин (∇)

вероятности тунnelирования электронов через потенциальные барьеры при уменьшении их энергии, по-видимому, должен сохраняться. В нашем случае энергия электронов определяется энергией квантов возбуждающего излучения, а потенциальные барьеры определяются структурными дефектами в материале пленки. Поскольку существенным условием появления линии D в КРС-спектре является упругое отражение электрона при его взаимодействии с дефектом [8–11], уменьшение вероятности отражения от обусловленных дефектами потенциальных барьеров (или увеличение вероятности тунnelирования через них) должно приводить к снижению интенсивности этой линии при уменьшении энергии квантов возбуждающего излучения. При этом интенсивность линии D^* увеличивается, поскольку ее наличие в КРС-спектре не связано с дефектами и с вероятностью тунnelирования (отражения) электронов от потенциальных барьеров, обусловленных этими дефектами.

Однако необходимо отметить, что такая связь КРС с парадоксом Клейна возможна только в случае достаточно высокой степени кристаллографической упорядоченности графитных пленок и достаточно малой их толщины, которая не должна превышать, по-видимому, нескольких атомных слоев графена. Косвенным подтверждением того, что рассматриваемые графитные пленки удовлетворяют этому условию, может служить форма линии D^* в их КРС-спектрах. На рис. 6 представлены участки

КРС-спектров в окрестности частоты 2550 см^{-1} , зарегистрированных при возбуждении на длине волны 1064 нм (энергия квантов 1.2 эВ), для образцов пиролитического графита и обоих типов графитных пленок. Для образца пиролитического графита спектр КРС в этой области представляет собой одиночную симметричную линию, в то время как для образцов пленок отчетливо различима дублетная структура линии D^* . В соответствии с работой [10], это указывает на то, что толщина графитных слоев в обоих случаях составляет 3–6 атомных слоев или $1.5 \pm 0.5 \text{ нм}$. В случае тонкой пленки, полученной при осаждении длительностью 5 мин, эта величина соответствует толщине самой пленки, а для мезопористых слоев — толщине верхней части составляющих их пластинчатых кристаллитов графита. Последнее хорошо согласуется с нашими наблюдениями, которые показывают, что кристаллиты, составляющие такую пленку, прозрачны для вторичных электронов, создающих их РЭМ-изображение [14].

Следует отметить, что при увеличении энергии квантов возбуждающего излучения форма линии D^* существенно изменяется: она становится симметричной для нанографитных материалов, а для образца пиролитического графита, наоборот, приобретает вид линии с ярко выраженным плечом (см. рис. 1). Такое поведение может быть также объяснено на основе модели двойного резонанса при КРС в графите, в соответствии с которой форма и положение линии D^* определяются как фононной, так и электронной дисперсионными зависимостями. При объединении нескольких слоев графена должно наблюдаться расщепление электронных уровней, которое и служит причиной появления дублетной структуры линии в спектрах на рис. 6. Наиболее отчетливо эффект расщепления должен наблюдаться для двойных графеновых слоев, для которых возможно выделение до четырех компонент в линии D^* [10]. С увеличением количества слоев расстояние между расщепленными электронными уровнями сокращается и форма линии постепенно меняется, приобретая близкую к симметричной форму при количестве слоев, превышающем 10 [10]. Однако поскольку величина расщепления электронных уровней увеличивается с приближением к точке K зоны Бриллюэна, расположенной на уровне Ферми, проявление этого эффекта более заметно при уменьшении энергии квантов возбуждающего излучения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе впервые проведено систематическое исследование КРС в наноструктурированных графитных пленках, полученных осаждением из газовой фазы. Показано, что экспериментально наблюдаемые закономерности поведения КРС в этих материалах соответствуют модели двойного резонанса. На основе проведенного анализа сделана оценка толщины слоев графита в исследованных пленочных материалах ($1.5 \pm 0.5 \text{ нм}$). Показано, что пленки графита, полученные осаждением на поликристаллическом никеле при небольшой длительности процесса (около 5 мин), представляют собой материал с незначительным содержанием структурных дефектов, близкий по своим структурным характеристикам к квазикристаллическому графиту. Также показана возможность использования методики КРС для диагностики особенностей электронной и фононной подсистем графитных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 05-109-4966) и Европейской программы FP 6 (проект № 12881 FERROCARBON).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nature* **438**, 197 (2005).
3. K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov et al., *Nature Physics* **2**, 177 (2006).
4. J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge et al., *Science* **315**, 490 (2007).
5. B. Trauzettel, D. V. Bulaev, D. Loss, and G. Burkard, *Nature Physics* **3**, 192 (2007).
6. E. W. Hill, A. K. Geim, K. Novoselov et al., *IEEE Trans. Magn.* **42**, 2694 (2006).
7. B. Partoens and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **74**, 075404 (2006).
8. I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Kócs, and L. Ley, *J. Non-Cryst. Sol.* **227–230**, 1083 (1998).
9. R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 027401 (2002).
10. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).

11. С. Thomsen and S. Reich, Phys. Rev. Lett. **85**, 5214 (2000).
12. Г. М. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Н. Образцов, Ю. П. Свирко, ЖЭТФ **126**, 1083 (2004).
13. Ал. А. Захидов, А. Н. Образцов, А. П. Волков, Д. А. Ляшенко, ЖЭТФ **127**, 100 (2005).
14. А. А. Золотухин, А. Н. Образцов, А. О. Устинов, А. П. Волков, ЖЭТФ **124**, 1291 (2003).
15. Ал. А. Захидов, О. А. Клименко, И. А. Попов и др., Письма в ЖТФ **33**, 1 (2007).
16. А. Ya. Tontegode, Progr. Surf. Sci. **38**, 201 (1991).
17. Y. Kawashima and G. Katagiri, Phys. Rev. B **52**, 10053 (1995).
18. R. J. Nemanich and S. A. Solin, Phys. Rev. B **20**, 392 (1979).
19. P. Kreckora, Q. Su, and R. Grobe, Phys. Rev. Lett. **92**, 040406 (2004).
20. M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Nature Physics **2**, 620 (2006).