

# Получение и исследование оптических свойств пористого графита

В. А. Караванский<sup>1)</sup>, Н. Н. Мельник<sup>+</sup>, Т. Н. Заварицкая<sup>+</sup>

Центр Естественно-научных исследований Института общей физики РАН, 119991, Москва, Россия

<sup>+</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 июля 2001 г.

Исследованы оптические свойства образцов пористого графита, полученных электрохимическим травлением. Обнаружено, что электрохимическое травление приводит к изменению спектра комбинационного рассеяния света (КРС) и появлению фотолюминесценции. Детально исследована эволюция спектров КРС на начальных этапах травления. Предложена модель, объясняющая особенности КРС и предполагающая возникновение наночастиц графита и образование  $sp^3$ -связей между графитовыми плоскостями по границе нанокристаллов.

PACS: 63.20.Pw, 78.30.Ly, 81.40.Tv

Широкие исследования нанокристаллических материалов обусловлены появлением у них уникальных свойств, отсутствующих у исходных массивных кристаллов [1]. Возникновение новых свойств объясняется прежде всего эффектами размерного квантования и наличием огромной удельной поверхности, свойства которой уже нельзя рассматривать отдельно от свойств объема нанокристалла. Это в результате может привести к кардинальному трансформированию электронных и фоновых состояний, появлению новых электрических и оптических свойств [1].

В настоящее время разработано множество различных методов формирования нанокристаллических материалов, одним из которых является электрохимическое травление [2]. Оказалось, что существуют режимы электрохимического травления, при которых удаление материала происходит в виде многочисленных каналов нанометровых размеров в исходном кристалле. При этом оставшийся материал, как правило, сохраняет исходный состав, структуру и кристаллическую ориентацию и, при достаточно высоких значениях пористости, может рассматриваться как нанокомпозит, состоящий из ориентированных нанокристаллов с различной степенью связи между собой [3]. Наибольшее использование этот метод получил при формировании пористых полупроводниковых структур, из которых наиболее известным примером является пористый кремний [4]. К достоинствам этого метода можно отнести возможность выбора соответствующего исходного кристалла и определенную гибкость в выборе условий формирования (выбор напряжений, плотности тока, состава

и концентрации электролитов, температур, условий освещения), регулируя тем самым величину пористости, характерные размеры пор (и оставшегося остова), глубину пор (толщину пористого слоя). Хотя следует отметить, что в большинстве случаев детальное понимание электрохимических процессов на уровне, позволяющем описать микроструктуру пор, на данный момент отсутствует [4].

Наряду с наноструктурами из кремния, основного материала микроэлектроники, большое внимание в настоящее время также уделяется углеродным наноструктурам. Объясняется это не только широким использованием таких модификаций углерода как графит и алмаз, но и открытием ряда новых структурных модификаций, таких как аморфный углерод, фуллерены, нанотрубки, и др. [5, 6], свойства которых также кардинально отличаются от свойств графита и алмаза. Здесь следует отметить, что интерпретация свойств углеродных наноструктур в настоящее время в литературе остается неоднозначной. Примером может служить объяснение природы так называемых  $D$ - и  $G$ -полос в разупорядоченном графите [7].

В настоящей работе получены электрохимическим травлением образцы пористого графита и исследованы их спектры комбинационного рассеяния света (КРС). Обнаружено что электрохимическое травление приводит к появлению фотолюминесценции. Детально исследована динамика спектров комбинационного рассеяния света на начальных этапах травления и дана их интерпретация. Показано, что появление  $D$ -полосы связано с формированием  $sp^3$ -связей между соседними графитовыми слоями на границе образующихся нанокристаллов. Показано, что наличие

<sup>1)</sup>e-mail: karavan@kapella.gpi.ru

таких связей приводит к кардинальному изменению спектра КРС, проявляющегося в виде появления дополнительных полос.

Образцы пористого графита изготавливались из высокосовершенных монокристаллов пиролитического графита производства Union Carbide Corporation (ZYA grade) методом анодирования в двухкамерной электрохимической ячейке с платиновыми электродами. Использовался электролит на основе плавиковой кислоты  $\text{HF}$  (49%):этанол в соотношении 1:1. Были изготовлены образцы с временами анодирования от 1 до 10 мин и плотностями тока от 1 до 50 мА. Были также изготовлены образцы с плавными переходными слоями от нетравленной части к травленной. Следует отметить, что в доступной литературе не удалось найти упоминаний об использовании анодного травления к графиту, поэтому сам механизм травления требует дополнительного исследования. Что касается выбора состава электролита, то было известно только то, что такой электролит использовался при формировании пористых слоев на кристаллах SiC.

Спектры КРС и фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались на спектрометре U-1000 в режиме исследования микрообразцов. Возбуждающее излучение (488 нм) фокусировалось в пятно диаметром до 10 мкм, что давало возможность исследовать однородные участки поверхности образца, переходные области и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. Спектры КРС регистрировались с разрешением  $1 \div 5 \text{ см}^{-1}$ .

На рис.1а (кривая 2) приведен спектр КРС полученного пористого графита. Видно, что травление модифицирует поверхность так, что спектр КРС становится подобным спектру нанокристаллического графита. Для сравнения рядом приведены спектры КРС исходного графита (кривая 1) и пиролитического графита, облученного ионами углерода (кривая 3) [8]. Отметим, что при совершенно различных технологиях приготовления образцов, их спектры КРС подобны друг другу. Для образцов с большим временем анодного травления в образце ПГ возникает фотолюминесценция (рис.1б, кривая 4). Для сравнения здесь приведен спектр фотолюминесценции углеродной пленки, полученной напылением углеродной плазмы в вакууме на металлическую подложку (рис.1б, кривая 5) [9]. Здесь также видно большое сходство спектров для образцов, приготовленных различными методами. Оптические спектры конкретного вещества, а особенно спектры КРС, весьма индивидуальны [10] и часто применяются для анализа состава и структуры вещества. Подобие спектров КРС указывает на то, что в данном случае мы имеем дело

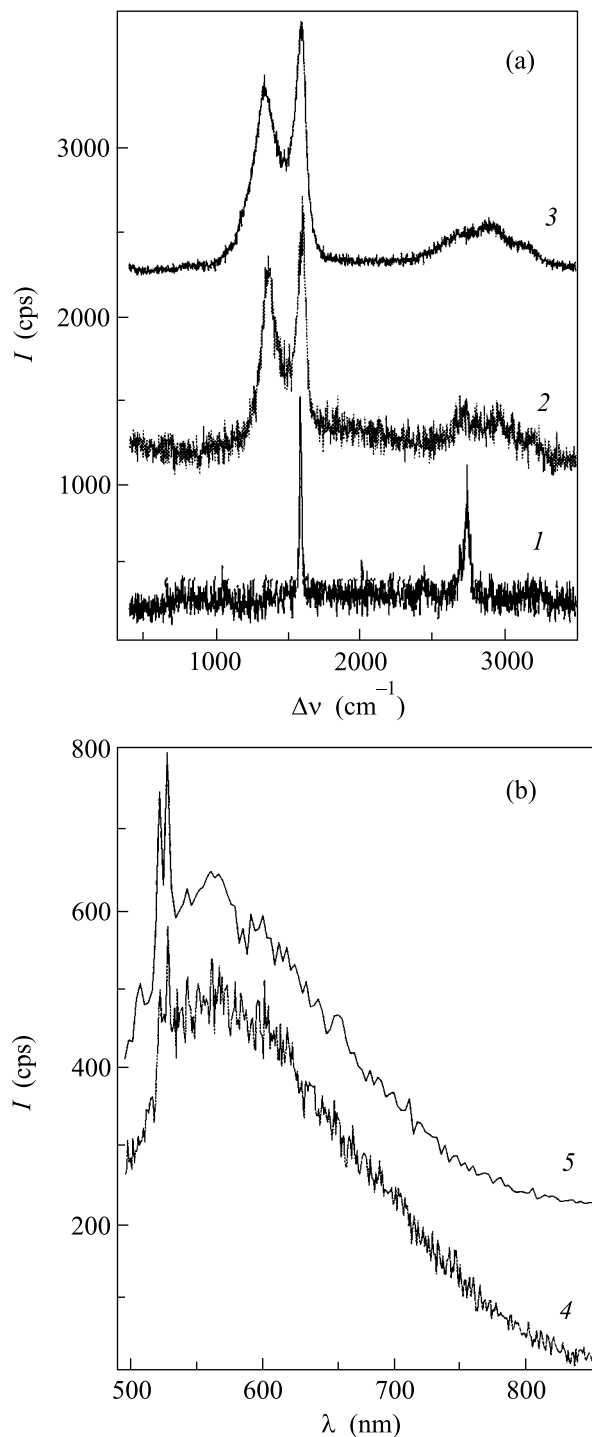


Рис.1. Спектры КРС и ФЛ пористого графита, а – спектры КРС, кривая 1 – исходная подложка, кривая 2 – пористый слой, кривая 3 – пиролитического графита, облученного ионами углерода из [8], б – спектры ФЛ, кривая 4 – пористый слой, кривая 5 – спектр ФЛ углеродной пленки из [9]

с одним и тем же веществом на основе атомов углерода.

Методика анодного травления позволила проследить эволюцию изменения спектра КРС от исходного монокристалла графита к нанокристаллическому состоянию. Для этого был снят ряд спектров КРС как от образцов с различной степенью анодирования, так и от градиентного перехода от нетравленной части к травленной. На рис.2 представлена последовательность спектров КРС, которая демонстрирует

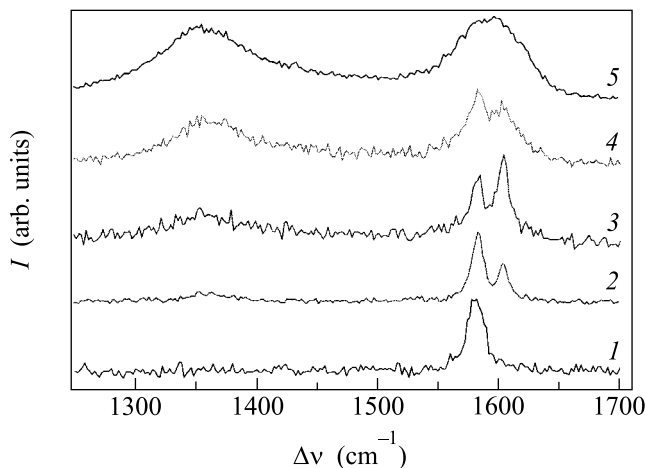


Рис.2. Последовательность спектров КРС от участков с различной степенью анодирования. Кривые 1 и 5 относятся к исходному графиту и пористому графиту с максимальной степенью анодирования

эволюцию изменения спектра графита к сильно пористому графиту. Спектр КРС исходного монокристалла графита, в области 1250–1700 см<sup>-1</sup>, содержит одну линию ~ 1582 см<sup>-1</sup>, соответствующую колебанию атомов симметрии  $E_{2g}$  в плоскости атомарного слоя (кривая 1). В начале процесса травления на спектре КРС появляется дополнительная узкая линия ~ 1606 см<sup>-1</sup> (кривая 2) и одновременно возникает широкая полоса с максимумом ~ 1355 см<sup>-1</sup>. По мере увеличения степени растравливания эти полосы увеличивают интенсивность и полуширину (кривые 3 и 4). Для образцов с максимальным растравливанием все три линии сливаются в две широкие неразрешенные полосы с максимумами ~ 1354 см<sup>-1</sup> и ~ 1595 см<sup>-1</sup> (кривая 5). В литературе их называют  $D$ - и  $G$ -полосами, соответственно, см., например, [7].

КРС широко применяется для исследования всевозможных модификаций углерода. Однако в интерпретации спектров КРС разупорядоченных углеродных структур нет до сих пор единого мнения. Можно выделить два подхода при объяснении их спектров.

В первом подходе используется модель нарушения правил отбора по волновому вектору. Новые полосы в спектре КРС связываются с максимумами плот-

ности фононных состояний исходного вещества. В работе [11], например, полоса  $D$  связывается только с плотностью фононных состояний в точке  $K$  зоны Бриллюэна массивного монокристалла, а отношение интенсивностей полос  $I(D)/I(G)$  определяется размером нанокристаллов.

Во втором подходе новые полосы связывают с возникновением новых полиморфных модификаций углерода, например, с наличием кластеров, содержащих деформированные  $sp^3$ -связи. Из анализа спектров КРС разупорядоченного и аморфного углерода авторы работы [7] сделали вывод, что отношение  $I(D)/I(G)$  содержит информацию о количестве атомов углерода с  $sp^3$ -связью. В работе [8] из сравнения частот КРС первого и второго порядков разупорядоченного углерода был сделан вывод, что в ряде образцов присутствуют наночастицы графита, содержащие также и  $sp^3$ -связи.

Для интерпретации результатов, полученных в данной работе, предположим, что при травлении вблизи границы микропор, проходящих через атомарные слои с  $sp^2$ -связями, могут возникать  $sp^3$ -связи между атомами, принадлежащими различным атомарным плоскостям. Справедливость такого предположения подтверждается спектрами КРС свежерасщепленного монокристаллического графита (рис.3). Спектр 1 получен от атомарной плоскости графита. Спектр 2 получен от области с высокой

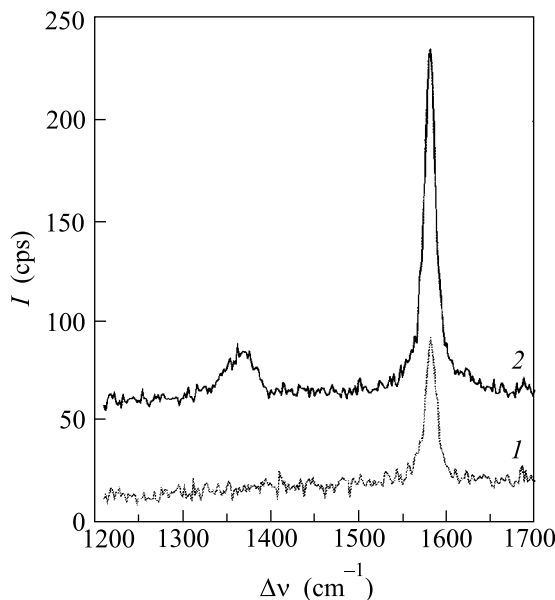


Рис.3. Спектры КРС графита, кривая 1 – от ровной графитовой плоскости исходного монокристалла, кривая 2 – рядом на том же монокристалле, но от участка с высокой плотностью террас

плотностью “террас”, которые возникли при расщеплении графита с усилением перпендикулярно плоскости слоев. На спектре 2 ясно видна широкая полоса в области 1300–1450 см<sup>-1</sup>. Можно предположить, что с большей вероятностью при расщеплении монокристалла происходит процесс образования *sp*<sup>3</sup>-связей (из оборванных связей на краю разорванных плоскостей), чем образование нанокристаллов или сильное разупорядочение структуры.

Таким образом, эволюцию и особенности спектров КРС пористого графита можно объяснить следующей качественной моделью. Анодирование приводит к образованию микропор в графите, проходящих через атомарные плоскости. Одновременно возле стенок пор возникают *sp*<sup>3</sup>-связи, соединяющие атомы ближайших атомарных плоскостей. Колебание атомов углерода, непосредственно связанных *sp*<sup>3</sup>-связью, дают вклад в полосу КРС в области 1300–1450 см<sup>-1</sup>. Кроме того, наличие такой связи должно модифицировать колебания, присущие самому графиту. Рассмотрим колебание  $E_{2g}$  (1582 см<sup>-1</sup>), при котором атомы движутся в плоскости слоя, а ближайшие атомы разных плоскостей движутся в противофазе. Возникновение связи между такими атомами должно привести к тому, что частота их колебания в плоскости слоя повысится. Соответственно, появление линии с частотой 1606 см<sup>-1</sup> можно приписать такому колебанию. То, что частота этого колебания практически постоянна для образцов с различной степенью анодирования, указывает на его локальный характер. Таким образом, атомы с *sp*<sup>3</sup>-связью между слоями будут одновременно давать вклад и в широкую полосу в области 1300–1450 см<sup>-1</sup> и узкую линию на частоте 1606 см<sup>-1</sup>, и с ростом количества таких атомов очевидно, что площади этих полос будут изменяться одновременно. Увеличение степени растравливания будет приводить к росту количества и размера микропор, то есть к увеличению площади поверхности микропор, а следовательно, и к увеличению количества атомов углерода с *sp*<sup>3</sup>-связью. В то же время, это будет приводить и к уменьшению характерных размеров участков оставшегося графита и увеличению их дисперсии. В совокупности это может быть причиной наблюдаемого нами неоднородного уширения всех полос КРС (см. рис.2, кривые 2→3→4→5) с ростом степени анодирования (увеличения времени и плотности тока анодирования). На то, что рассматриваемые *sp*<sup>3</sup>-связи относятся к нанокристаллам графита, а не к другим углеродным образованиям, например в порах между нанокристаллами, указывает характер второго порядка в спектрах КРС (рис.1). Анализ значений частот подтверждает

[8], что источники рассеяния, дающие полосы с максимумами в области 1355 и 1580 см<sup>-1</sup>, взаимодействуют, то есть относятся к одному и тому же объекту (нанокристаллу).

Возвращаясь к фотолюминесцентным свойствам, заметим, что детально природа ФЛ в данной работе не исследовалась, но можно отметить следующее. Изменение интенсивности ФЛ коррелирует с ростом количества *sp*<sup>3</sup>-связей и растет с увеличением степени растравливания графита. Из спектров КРС следует, что при травлении другие вещества в пленках пористого графита не синтезируются, то есть появление ФЛ обусловлено, по-видимому, присутствием множества достаточно малых нанокристаллов графита, обладающих также и *sp*<sup>3</sup>-связями. Явных доказательств, указывающих на квантоворазмерную природу ФЛ, например сдвига максимума при увеличении степени растравливания графита, не наблюдалось, но это не является аргументом и для ее отрицания, так как излучательные характеристики нанообъектов очень сильно зависят от множества параметров (размеров, формы, состояния поверхности, свойств окружающей среды и т.д.). В заключение можно отметить, что свойство ФЛ присуще очень многим нанокомпозитам, включая как пористые полупроводниковые структуры, так и углеродные наноструктуры [9], и выяснение ее природы в каждом конкретном случае требует детального и очень аккуратного исследования.

Таким образом, электрохимическим травлением получены образцы пористого графита и исследованы их оптические свойства. Обнаружено, что электрохимическое травление приводит к формированию наночастиц графита и появлению фотолюминесценции. Детально исследована эволюция спектров КРС на начальных этапах травления. Показано, что появление *D*-полосы (~ 1355 см<sup>-1</sup>) удовлетворительно объясняется формированием *sp*<sup>3</sup>-связей между соседними графитовыми слоями на границе образующихся нанокристаллов. Показано, что появление дополнительной связи между слоями графита приводит к появлению новой полосы 1606 см<sup>-1</sup>.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 00-02-17864), программ “Интеграция высшей школы и фундаментальной науки” (проект # А0103), МНТП “Физика твердотельных наноструктур” (проекты # 97-1073, # 2000-2Ф) и “Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники”, # 1.

1. H. Gleiter, *Acta mater.* **48**, 1 (2000).
2. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
3. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
4. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
5. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *J. of Electroceramics* **1:3**, 273 (1997).
6. Y. Lifshitz, *Diamond and Related Materials* **8**, 1659 (1999).
7. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev.* **B61**, 14095 (2000).
8. Н. Н. Мельник, Т. Н. Заварицкая, *КСФ №1*, 19 (2001).
9. N. N. Melnik, T. N. Zavaritskaya, M. V. Rzaev et al., *SPIE* **4069**, 212 (2000).
10. Ed. A. Anderson, *The Raman effect*, New York, 1973, v.2.
11. R. J. Nermanich and S. A. Solin, *Phys. Rev.* **B20**, 392 (1979).