

# ЛОКАЛИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В НАНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

*В. А. Сачков<sup>a</sup>, В. А. Володин<sup>b,c\*</sup>*

<sup>a</sup> Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук  
644024, Омск, Россия

<sup>b</sup> Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия

<sup>c</sup> Новосибирский государственный университет  
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 30 апреля 2019 г.,  
после переработки 30 апреля 2019 г.  
Принята к публикации 15 мая 2019 г.

Развита модель расчета спектров комбинационного рассеяния света на оптических фононах, локализованных в нанокристаллах алмаза. Новизна предложенного подхода состоит в том, что учитывается вклад локализованных фононов с дисперсией по всей зоне Бриллюэна (3D-модель). Уточнение модели состоит также в том, что дисперсия фононов рассчитывалась в хорошо апробированной модели заряда на связи (bond-charge). Обсуждаются эффекты вклада в спектры комбинационного рассеяния света от продольных оптических фононов с частотами, большими, чем их частота в центре зоны Бриллюэна. Проведен сравнительный анализ рассчитанных спектров и экспериментальных, полученных от нанопорошков и нанокристаллической пленки алмаза.

DOI: 10.1134/S0044451019110051

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Квантоворазмерные эффекты проявляются в полупроводниковых нанокристаллах при температурах вплоть до комнатной, что вызывает интерес к их практическому использованию [1]. Фундаментальный интерес к полупроводниковым нанокристаллам обусловлен тем, что, вследствие локализации в них электронных волновых функций, они обладают дискретным электронным спектром и являются квантовыми точками [2]. Колебательный спектр нанокристаллов также отличается от колебательного спектра объемного материала и определяется их составом, размерами, формой, механическими напряжениями. Наиболее изученными являются нанокристаллы кремния; то, что спектр комбинационного рассеяния света (КРС) поликристаллического кремния отличается от спектра монокристаллического кремния, было экспериментально обнаружено почти

сорок лет назад [3]. В работе [3] авторы объяснили сдвиг и уширение пика КРС от оптических фононов в нанокристаллах кремния ослаблением закона сохранения квазиимпульса вследствие увеличения неопределенности по импульсу для квазичастиц в нанокристаллах. Предложенный подход впоследствии был развит в работах [4,5], он был обобщен на случай одномерных объектов (квантовых проволок) [4]. Предложенная модель в англоязычной литературе называется phonon confinement model (PCM), в русскоязычной — модель локализации фононов. Несмотря на ясность и простоту модели, она совершенствуется и до настоящего времени [6–13].

Интерес к нанокристаллам алмаза обусловлен широким использованием нанопорошков ультрадисперсных алмазов [14,15]. В последнее время достижения в технологии роста приводят к тому, что пленки нанокристаллических алмазов будут широко использоваться, особенно в качестве прозрачных электродов [16]. В легированных пленках нанокристаллического алмаза в спектрах КРС, помимо рассеяния на свободных носителях заряда (интерфе-

\* E-mail: volodin@isp.nsc.ru

ренция Фано), наблюдается эффект локализации фононов в нанокристаллах [17, 18]. Поэтому важно уточнить модель локализации фононов с целью более точного определения размеров нанокристаллов алмаза из анализа их спектров КРС. Разработкой этой модели занимались несколько исследовательских групп [19–21]. Однако остался вопрос, как скажется учет реальной дисперсии оптических фононов, особенно учет роста частоты продольных оптических мод вдоль направления (001) с ростом волнового числа практически до середины зоны Бриллюэна [22, 23], на спектры КРС от нанокристаллов алмаза. Настоящая работа посвящена исследованию данных вопросов, а также уточнению модели локализации оптических фононов в нанокристаллах алмаза.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе для проверки адекватности модели проводился сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных спектров КРС. Использовался спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Все спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре при возбуждении линией аргонового лазера 514.5 нм. Падающий свет был линейно поляризован, анализ поляризации рассеянного света не проводился. Спектральное разрешение составляло значение не больше  $2 \text{ см}^{-1}$ . В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС на базе микроскопа Olympus. Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 100 мкВт. Для того чтобы структуры не нагревались под воздействием лазерного пучка, образец помещался чуть ниже фокуса и размер пятна составлял 20 мкм.

Нанокристаллические алмазные пленки были получены с использованием плазмохимического осаждения на кварцевую подложку. Более подробно процесс получения пленок описан в работе [24]. В эксперименте также использовались нанопорошки ультрадисперсных алмазов, полученные взрывом. Для нахождения размеров частиц нанопорошков алмаза были проведены их исследования с применением высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Использовался электронный микроскоп JEOL JEM-4000EX. Все используемое аналитическое оборудование принадлежит центру

коллективного пользования на базе Аналитического и технологического исследовательского центра физического факультета НГУ.

## 3. РАСЧЕТЫ

### 3.1. Выбор модели и подгонка параметров для расчета дисперсии фононов в алмазе

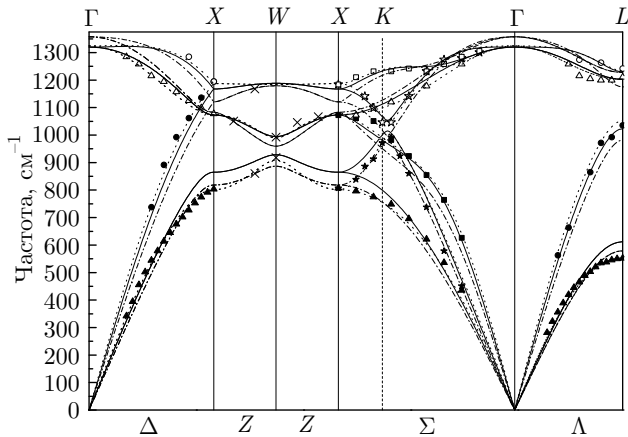
Ранее в подходе РСМ использовались в основном эмпирические зависимости частоты оптических фононов от волнового числа, с хорошей точностью описывающие дисперсию фононов только в окрестностях центра зоны Бриллюэна. При этом зачастую не учитывалось различие в дисперсии продольных оптических (ЛО) и поперечных оптических (ТО) фононов.

В данной работе для расчетов дисперсии фононов в алмазе мы использовали хорошо апробированные модели — Китинга [25, 26] и заряда на связи [27–29]. Параметры моделей оптимизировались в результате подгонки к экспериментальным данным, прежде всего данным по неупругому рассеянию медленных нейтронов [30–34].

На рис. 1 показаны результаты расчетов дисперсии фононов в алмазе в сравнении с экспериментальными данными по дисперсии фононов, полученные из неупругого рассеяния медленных нейтронов: вдоль направлений  $\Delta$  и  $Z$  [31], вдоль направлений  $\Sigma$  и  $\Lambda$  [32]. Для удобства восприятия экспериментальные данные показаны закрашенными и пустыми фигурами, треугольниками и кружками. Известно, что вдоль некоторых высокосимметричных направлений моды смешиваются, их нельзя разделить на чисто продольные и чисто поперечные [35]. Такие смешанные моды показаны на рис. 1 квадратиками, звездочками и крестиками для различных неприводимых представлений согласно [35].

Штрихпунктирными кривыми показаны результаты расчетов дисперсии в модели Китинга с учетом взаимодействия только с ближайшими соседями, при этом частота оптического фонона в точке  $\Gamma$  не фиксировалась, таким образом, в модели использовалось два подгоночных параметра  $k_l$  и  $k_\varphi$ . Если учитывать взаимодействие только ближайших соседей, то для кристалла алмаза упругая энергия равна

$$E = \frac{3}{16} \sum_i \sum_j \frac{k_l}{a^2} \left( (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 - \frac{3a^2}{16} \right)^2 + \frac{3}{8} \sum_i \sum_{k, j > k}^4 \frac{k_\varphi}{a^2} \left( (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \frac{a^2}{16} \right)^2, \quad (1)$$



**Рис. 1.** Экспериментальные дисперсии фононов, полученные из неупругого рассеяния медленных нейтронов: вдоль направлений  $\Delta$  и  $Z$  [31], вдоль направлений  $\Sigma$  и  $\Lambda$  [32]. Акустические и оптические ветви показаны соответственно закрашенными и пустыми фигурами. Поперечные моды показаны треугольниками, продольные моды — кружками, смешанные моды — квадратиками, звездочками и крестиками для различных неприводимых представлений согласно [35]. Рассчитанные дисперсии фононов: сплошные кривые — модель Китинга с учетом вторых соседей (3 подгоночных параметра); пунктирные кривые — модель заряда на связи с учетом второго соседа (7 подгоночных параметров); штрихпунктирные кривые — модель Китинга (2 подгоночных параметра), частота оптического фонона в точке  $\Gamma$  не фиксировалась

где  $a$  — постоянная решетки. Если не фиксировать частоту оптического фонона в точке  $\Gamma$ , частоты длинноволновых оптических фононов увеличиваются и несколько превышают частоту  $1350 \text{ см}^{-1}$ , что противоречит данным КРС.

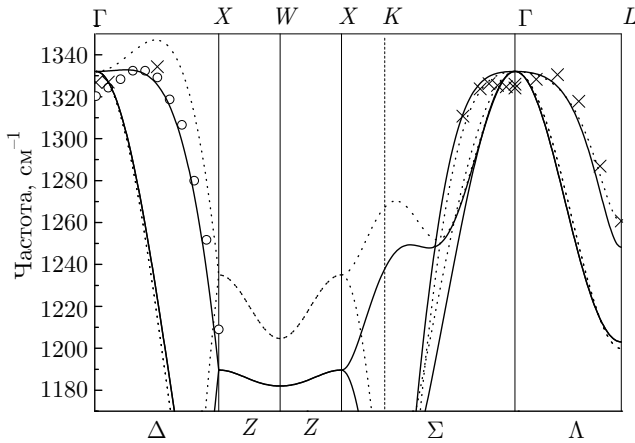
Сплошные кривые на рис. 1 — это дисперсия фононов, рассчитанная также в модели Китинга, проводился учет взаимодействия не только с ближайшими, но и со вторыми соседними атомами (атомами из второй координационной сферы). Всего в такой модели используется три подгоночных параметра. Это одна константа жесткости для трехчастичного потенциала Китинга [25], одна константа жесткости для связей с четырьмя ближайшими соседями и одна константа жесткости для связей с двенадцатью атомами из второй координационной сферы (мы исходили из того, что в положении равновесия первые производные потенциалов по смещению атомов равны нулю). Частота оптического фонона в точке  $\Gamma$  не фиксировалась. Три константы жесткости были оптимизированы с использованием аппроксимации рассчитанной дисперсии в направлениях  $\Delta$ ,  $Z$ ,  $\Sigma$  и  $\Lambda$  к экспериментальной дисперсии,

полученной из данных рассеяния медленных нейтронов [31, 32]. Частоты ТО- и ЛО-фононов в центре зоны Бриллюэна вырождены, и в результате подгонки оказались равными  $1320 \text{ см}^{-1}$ .

Пунктирными кривыми показаны результаты расчетов дисперсии в модели заряда на связи с учетом взаимодействия с атомами из первой и второй координационных сфер. Всего в модели использовалось семь подгоночных параметров. Частота оптического фонона в центре зоны Бриллюэна не была зафиксирована, и ее значение в результате подгонки получилось  $1324.4 \text{ см}^{-1}$ .

Следует отметить существенное отличие дисперсии оптических фононов в алмазе от их дисперсии в кремнии и германии (материалы имеют ту же кристаллическую решетку). В отличие от кремния и германия, в алмазе частота ЛО-фонона максимальна не в центре зоны Бриллюэна, а в точке с положением примерно в середине ветви  $\Delta$  вдоль направления (001). Предположение, что частота ЛО-фононов в алмазе растет до некоторого значения при увеличении волнового числа, было высказано более сорока лет назад, исходя из того, что частота двухфононного пика рассеяния в алмазе несколько превышает удвоенную частоту длинноволнового оптического фонона [36]. В дальнейшем это подтвердилось по данным неупругого рассеяния медленных нейтронов [34], а также по данным КРС с использованием рентгеновских фотонов (с большим волновым числом) [37, 38]. Весьма интересным представляется вопрос: как рост частоты ЛО-фононов с ростом волнового числа повлияет на положение пика КРС от локализованных в нанокристаллах алмаза фононах? В частности, возможна ли ситуация (при определенных размерах нанокристаллов), когда частота данного пика может превышать частоту оптических фононов в точке  $\Gamma$ ? Чтобы прояснить этот вопрос, в процедуру подгонки параметров модели для одной из ветвей был заложен экспериментально наблюдаемый рост частоты ЛО-фононов с ростом волнового числа вдоль направления (001).

На рис. 2 более подробно показаны результаты расчетов дисперсии оптических фононов в алмазе в сравнении с экспериментальной дисперсией ЛО-фононов. Представлены экспериментальные дисперсии фононов, полученные из неупругого рассеяния рентгеновских фотонов [38] и из неупругого рассеяния медленных нейтронов [34]. Дисперсии фононов были рассчитаны с использованием модели заряда на связи [29]. Сплошными кривыми показаны результаты расчетов с использованием следующих условий подгонки результатов расчетов к эксперименталь-



**Рис. 2.** Экспериментальные дисперсии фононов, полученные из неупругого рассеяния рентгеновских фотонов [38], показаны крестиками, а полученные из неупругого рассеяния медленных нейтронов — кружками [34]. Дисперсии фононов, рассчитанные с использованием модели заряда на связи: сплошные кривые — параметры модели выбирались из аппроксимации экспериментальных данных, полученных из неупругого рассеяния рентгеновских фотонов [38] (учитывались с двойным весом) и медленных нейтронов (данные на рис. 1); пунктирные кривые — при оптимизации параметров методом наименьших квадратов были зафиксированы точки: частота оптических мод в  $\Gamma$  —  $1332 \text{ см}^{-1}$ , частота продольной оптической моды в точке  $(0, 0, 1/2)$  —  $1347 \text{ см}^{-1}$ . Рост частоты фононной дисперсии данной моды взят из расчетов *ab initio* [38]

ным данным. Параметры модели выбирались из аппроксимации экспериментальных данных, полученных из неупругого рассеяния рентгеновских фотонов [38] (эти данные учитывались с двойным весом) и из неупругого рассеяния медленных нейтронов (данные на рис. 1). В дальнейшем будем обозначать эту дисперсию как дисперсия 1. Видно, что в этом случае частота ЛО-фононов почти не увеличивается с ростом волнового числа. Пунктирными кривыми показаны результаты расчетов с использованием других условий подгонки к экспериментальным данным. При выборе параметров методом наименьших квадратов, помимо частоты оптических мод в точке  $\Gamma$  ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ), была зафиксирована частота ЛО-моды в точке  $(0, 0, 1/2)$  равная  $1347 \text{ см}^{-1}$ . Рост частоты фононной моды именно на  $15 \text{ см}^{-1}$  относительно частоты в точке  $\Gamma$ , был взят из расчетов *ab initio* [38]. В дальнейшем будем обозначать эту дисперсию как дисперсия 2.

Для расчета спектров КРС в модели локализации фононов были использованы эти две дисперсии фононов.

### 3.2. Модель локализации фононов в нанокристаллах алмаза: учет дисперсии фононов во всех направлениях

Как уже отмечалось, важным уточнением модели локализации фононов является учет их дисперсии по всем направлениям [10–12]. В эксперименте, как правило, наблюдается сигнал от большого ансамбля хаотически ориентированных нанокристаллов. Поэтому необходимо учитывать фононы с волновым вектором всех направлений.

Суть модели пространственной локализации фононов [3–13] заключается в следующем. Если рассматривать волновую функцию фонона, имеющего квазиимпульс  $\hbar\mathbf{q}_0$ , то в бесконечном кристалле она будет иметь вид блоховской функции:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}), \quad (2)$$

где  $u(\mathbf{r})$  — периодическая функция с периодом, равным параметру решетки,  $\mathbf{q}_0$  — волновой вектор.

Если фонон локализован в нанокристалле, то его волновую функцию  $\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$  можно представить в виде произведения функции  $\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$  на некоторую весовую функцию  $W(\mathbf{r}, L)$  («огнивающую» функцию), имеющую характерный размер, равный  $L$  (размер нанокристалла):

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L)\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})u(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где  $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$  обозначает  $W(\mathbf{r}, L) \exp(i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r})$ . Фонон, таким образом, представляет собой волновой пакет. Далее основная идея заключается в разложении функции  $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$  на плоские волны, что математически можно записать в виде преобразования Фурье:

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (4)$$

Таким образом, волновую функцию локализованного в нанокристалле фонона можно представить в виде суперпозиции блоховских волновых функций свободных фононов с различными волновыми векторами  $\mathbf{q}$ . Причем каждое слагаемое входит со своим коэффициентом  $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ . Данный коэффициент является фурье-образом функции  $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ . Следовательно, вероятность обнаружить в этой суперпозиции фонон с квазиимпульсом  $\hbar\mathbf{q}$  равна  $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$ .

Волновое число падающего фотона видимого диапазона (в нашем случае длина волны составляет  $514.5 \text{ нм}$ ) на три порядка меньше волнового числа на границе зоны Бриллюэна, поэтому можно считать, что  $\mathbf{q}_0 \cong 0$ . Если предположить, что вероятность

КРС (в стоковом процессе) на фононах, локализованных в нанокристалле, пропорциональна произведению вероятности обнаружения фонона с соответствующим волновым вектором на вероятность рождения фонона с частотой  $\omega'$ , то

$$I(\omega) = \int |C(0, \mathbf{q})|^2 \frac{n(\omega'(\mathbf{q})) + 1}{(\omega - \omega'(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2} d\mathbf{q}, \quad (5)$$

где

$$n(\omega'(q)) + 1 = \frac{1}{e^{\hbar\omega'(q)/kT} - 1} + 1$$

— фактор Бозе–Эйнштейна,  $\omega'(\mathbf{q})$  — дисперсия фонона,  $\Gamma$  — полная ширина на полувысоте спектра КРС от одиночной моды [3–13].

Можно также учесть то, что колебательные моды с меньшей частотой будут иметь большую амплитуду колебаний [10, 11]. Связано это с тем, что энергия колебания, равная  $\hbar\omega'$ , пропорциональна среднеквадратичному отклонению атома от положения равновесия  $\langle u^2 \rangle$ , умноженному на жесткость связи  $k = m\omega'^2$  (где  $m$  — масса атома), и, следовательно,  $\langle u^2 \rangle \sim \hbar/\omega'$  (формула (2.26) в монографии [39]). Эта поправка может быть существенной в случае большой дисперсии фононов по частоте, хотя и не совсем существенна для оптических фононов в алмазе. Тем не менее, будем пользоваться следующей формулой для расчета интенсивности КРС:

$$I(\omega) \cong \int_0^1 |C(0, \mathbf{q})|^2 \times \frac{n(\omega'(\mathbf{q})) + 1}{\omega'(\mathbf{q}) \left( (\omega - \omega'(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2 \right)} d\mathbf{q}. \quad (6)$$

Другим важным аспектом модели является то, какую функцию использовать в качестве «огibaющей» для амплитуд смещения атомов в нанокристалле. В большинстве работ в качестве «огibaющей» используют функцию Гаусса; показано, что при этом достигается наилучшее совпадение результатов расчета и эксперимента [3–13]. Таким образом, в дальнейшем в качестве огibaющей будет использоваться функция Гаусса.

Важнейшим параметром для количественного анализа спектров КРС от нанокристаллов различных размеров является степень локализации колебаний фононов, т. е. насколько сильно затухает амплитуда колебаний атомов на границе нанокристаллов по сравнению с амплитудой колебаний в центре нанокристалла. Это влияет на зависимость фурье-образа смещений от размеров нанокристаллов. В работе [20] Корепановым и соавторами показано, что наилучшее соответствие с эксперименталь-

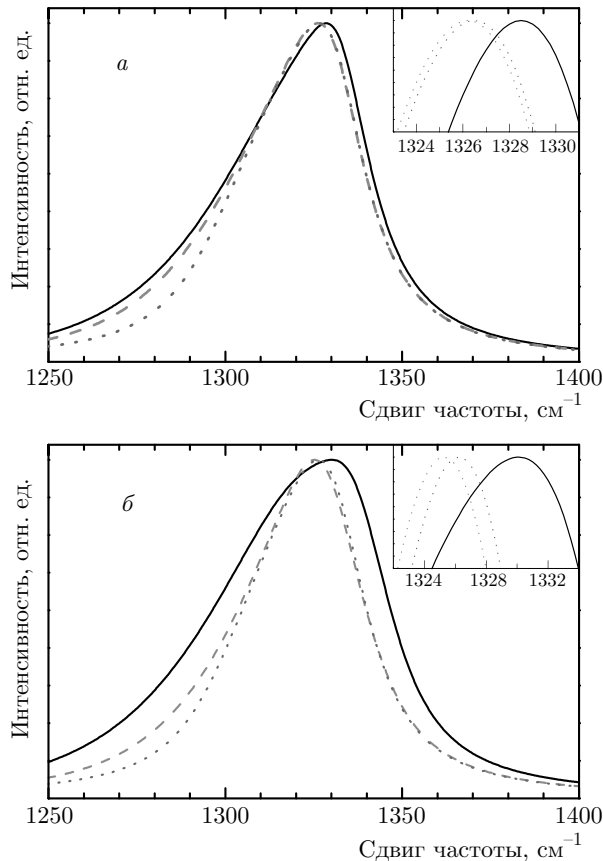
ными данными для нанокристаллов алмаза получается, если

$$I(\omega) = \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{12}\right) \times \frac{n(\omega'_i(q)) + 1}{\omega'_i(q) \left( (\omega - \omega'_i(q))^2 + (\Gamma/2)^2 \right)} q^2 dq. \quad (7)$$

Здесь частота фонона измеряется в  $\text{см}^{-1}$ , волновое число безразмерно, т. е. меняется от 0 в центре зоны Бриллюэна до 1 на ее краю, диаметр нанокристалла измеряется в постоянных решетках.

Для расчетов спектров КРС мы использовали три подхода. Первый — это учет только дисперсии фононов вдоль направления (001). Второй подход полностью соответствует модели, изложенной в работах [10, 11]. Вклад учитывается от дисперсий вдоль направлений (001), (011) и (111), от каждой с соответствующим весом:

$$I(\omega) = 6 \sum_{i=1}^6 \int_0^1 \exp\left(-x^2 \frac{L^2}{12a_0^2}\right) \times \left( \frac{1}{\exp\left(-\frac{\hbar w_i(0, 0, x)}{kT}\right) - 1} + 1 \right) \times \frac{1}{x^2} \times \frac{1}{w_i(0, 0, x) \left( (\omega - w_i(0, 0, x))^2 + (\Gamma/2)^2 \right)} dx + 12 \sum_{i=1}^6 \int_0^1 \exp\left(-2x^2 \frac{L^2}{12a_0^2}\right) \times \left( \frac{1}{\exp\left(-\frac{\hbar w_i(x, x, 0)}{kT}\right) - 1} + 1 \right) \times \frac{1}{2x^2} \times \frac{1}{w_i(x, x, 0) \left( (\omega - w_i(x, x, 0))^2 + (\Gamma/2)^2 \right)} dx + 8 \sum_{i=1}^6 \int_0^{1/2} \exp\left(-3x^2 \frac{L^2}{12a_0^2}\right) \times \left( \frac{1}{\exp\left(-\frac{\hbar w_i(x, x, x)}{kT}\right) - 1} + 1 \right) \times \frac{1}{3x^2} \times \frac{1}{w_i(x, x, x) \left( (\omega - w_i(x, x, x))^2 + (\Gamma/2)^2 \right)} dx. \quad (8)$$



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Рассчитанные спектры КРС для нанокристалла алмаза размером 7 нм. Дисперсия фононов рассчитывалась в модели заряда на связи. В модели локализации фононов учитывались дисперсии фононов: сплошные черные кривые — только вдоль направления (100); штриховые красные кривые — вдоль направлений (100), (111) и (110) с учетом веса каждого направления; синие пунктирные кривые — интегрирование по всей зоне Бриллюэна. *a* — дисперсия фононов без значительного роста частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) (сплошные кривые на рис. 2), *b* — дисперсия фононов с ростом частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) на  $15 \text{ см}^{-1}$  (пунктирные кривые на рис. 2). На вставках — положение максимумов пиков

Здесь  $a_0 = 0.357 \text{ нм}$  — постоянная решетки алмаза,  $w_i$  — частота каждой фононной ветви (всего их шесть) вдоль соответствующего направления. Зависимость полной ширины на полувысоте  $\Gamma$  мы брали из литературных данных [20, 21]:

$$\Gamma = 3 + 145/(L [\text{нм}]), \quad (9)$$

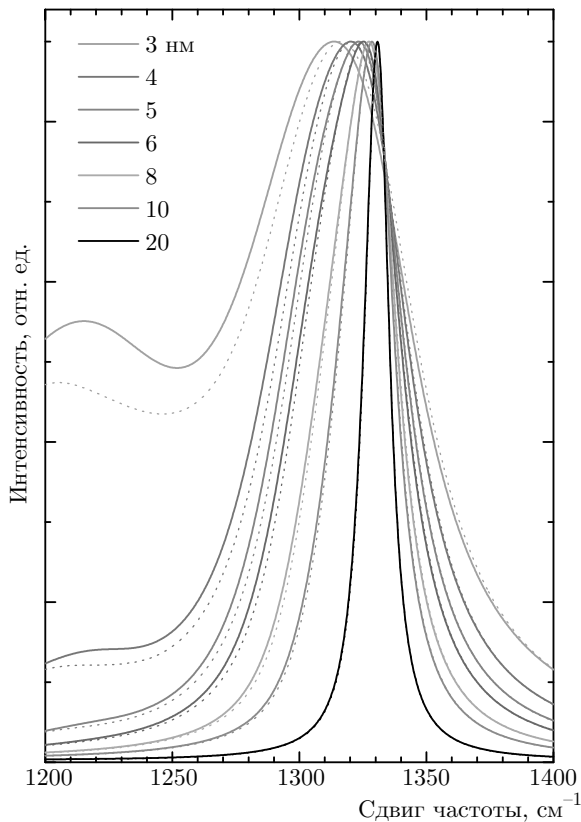
где  $L$  — размер нанокристаллов.

В третьем подходе учитывался вклад от всей зоны Бриллюэна, т. е. выражение, схожее с выражением (7), интегрируется по всей зоне.

Результаты расчетов, выполненных с использованием этих трех подходов для КРС от нанокрис-

талла алмаза диаметром 7 нм, показаны на рис. 3. Для удобства восприятия все спектры были нормированы по интенсивности. Сплошными черными кривыми показаны спектры, рассчитанные по первому подходу — в модели локализации фононов учитывались дисперсии фононов только вдоль направления (100). Штриховыми красными кривыми показаны спектры, рассчитанные по второму подходу — учитывались дисперсии фононов вдоль направлений (100), (111) и (110) с учетом веса каждого направления. Синими пунктирными кривыми показаны спектры, рассчитанные по третьему подходу — интегрирование, т. е. учет дисперсии фононов по всей зоне Бриллюэна. Дисперсии фононов рассчитывались в модели заряда на связи. На рис. 3 показаны результаты расчетов с учетом дисперсии фононов без значительного роста частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) (сплошная кривая на рис. 2, дисперсия 1) и с учетом дисперсии фононов с ростом частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) на  $15 \text{ см}^{-1}$  (пунктирная кривая на рис. 2, дисперсия 2). На вставках более подробно показано положение максимумов пиков, рассчитанных с учетом различных дисперсий в разных подходах модели локализации фононов.

Размер нанокристалла 7 нм был выбран из тех соображений, что при таких размерах неопределенность по импульсу уже достаточно велика, чтобы в спектрах КРС с заметным весом проявлялись фононы с волновым числом примерно 0.5 от края зоны Бриллюэна, но еще достаточно мала, чтобы фононы на краю зоны Бриллюэна проявлялись незначительно. При таком размере вклад роста частоты ЛО-моды должен проявляться наиболее заметно. Однако видно, что во всех подходах и с любой дисперсией положение максимума пика КРС заметно меньше частоты оптических фононов из центра зоны Бриллюэна. Естественно, что частота максимума пика КРС больше для дисперсии 2 в третьем подходе. То есть (и ниже это будет показано и для других размеров нанокристаллов) не происходит роста пика КРС от нанокристаллов алмаза. По-видимому, это связано с тем, что вклад ТО-фононов в спектры КРС является определяющим, так как плотность их состояний в 2 раза больше. Второй важный вывод состоит в том, что первый и второй подходы дают очень похожие результаты, значит для учета дисперсии в 3D-модели можно пользоваться первым подходом, как в работах [10, 11]. Второй подход требовал на порядок большего времени вычисления, чем первый, однако ниже мы использовали его.



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Нормированные спектры КРС от нанокристаллов алмаза размерами от 3 до 20 нм, рассчитанные с учетом дисперсии фононов по всей зоне Бриллюэна. Дисперсия фононов рассчитывалась в модели заряда на связи. Сплошные кривые — дисперсия фононов без значительного роста частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) (сплошная кривая на рис. 2), пунктирные кривые — дисперсия фононов с ростом частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) на  $15 \text{ см}^{-1}$  (пунктирная кривая на рис. 2)

На рис. 4 показаны нормированные спектры КРС от нанокристаллов алмаза размерами от 3 до 20 нм, рассчитанные с учетом дисперсии фононов по всей зоне Бриллюэна (третий подход, интегрирование). Сплошными кривыми показаны рассчитанные спектры с учетом дисперсии фононов без значительного роста частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) (сплошная кривая на рис. 2, дисперсия 1). Пунктирными кривыми показаны спектры, рассчитанные с учетом дисперсии фононов с ростом частоты вдоль продольной оптической моды вдоль (100) на  $15 \text{ см}^{-1}$  (пунктирная кривая на рис. 2, дисперсия 2). Видно, что расхождение результатов для случаев использования указанных дисперсий незначительно. Обе дисперсии дают результаты, довольно похожие на результаты расчетов работ [20, 21].

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНЕНИЯ С ДАННЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТА И АППРОКСИМАЦИЯ

Критерием адекватности применяемых моделей всегда является сравнение рассчитанных данных с экспериментальными. На рис. 5 приведены экспериментальные спектры КРС от монокристаллического алмаза, пленки нанокристаллического алмаза и нанопорошков алмаза. Размер частиц нанопорошков алмаза был определен по данным просвечивающей ВРЭМ (рис. 6). Из анализа данных ВРЭМ средний размер частиц нанопорошков составлял 4.5 нм, что близко к распределению по размерам для ультрадисперсных алмазов [14, 15]. Поскольку нанокристаллическая пленка была осаждена на кварцевой подложке, определить размеры нанокристаллов алмаза в ней по данным просвечивающей ВРЭМ не представлялось возможным (возникли экспериментальные трудности с отделением пленки от подложки). Однако по данным сканирующей отражательной электронной микроскопии и данным атомно-силовой микроскопии можно утверждать, что размеры нанокристаллов по крайней мере больше 10 нм.

На рис. 7 и 8 приведены обобщенные результаты моделирования. На рис. 7 представлена разница между положениями максимумов пиков спектров КРС от нанокристаллов и монокристаллического алмаза. На рис. 8 показана зависимость ширины пика спектра КРС от размеров нанокристаллов алмаза — результаты расчета в улучшенной модели. Результаты расчетов в улучшенной модели хорошо совпадают с данными других авторов [20, 21]. Результаты расчетов вполне адекватны до размеров нанокристаллов вплоть до 3 нм. При размерах 1–2 нм (данные здесь не показаны) наша модель фактически отражает эффективную плотность состояний в аморфном алмазе [40]. По-видимому, 1–2 нм — это длина корреляции фононов в аморфном алмазе, его спектр КРС обладает широким пиком с положением максимума около  $1200 \text{ см}^{-1}$ . Спектр, рассчитанный для нанокристаллов с  $L > 30 \text{ нм}$ , практически не отличается от экспериментального спектра монокристаллического алмаза. Это позволяет утверждать, что при комнатной температуре корреляционная длина оптических фононов (т. е. размер волнового пакета) в монокристаллическом алмазе составляет приблизительно 30 нм.

Была проведена аппроксимация рассчитанных данных. Сдвиг пика (в  $\text{см}^{-1}$ ) в зависимости от диаметра нанокристаллов алмаза  $L$  (в нм) относительно положения пика монокристаллического алмаза, по-

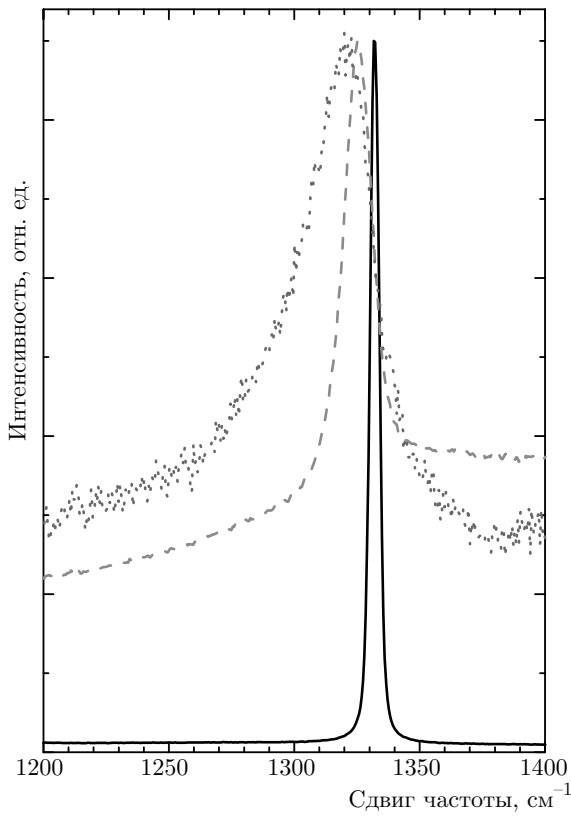


Рис. 5. (В цвете онлайн) Экспериментальные спектры КРС от монокристалла алмаза (сплошная черная кривая), нанокристаллической алмазной пленки (штриховая красная кривая), нанопорошков алмаза (пунктирная синяя кривая)

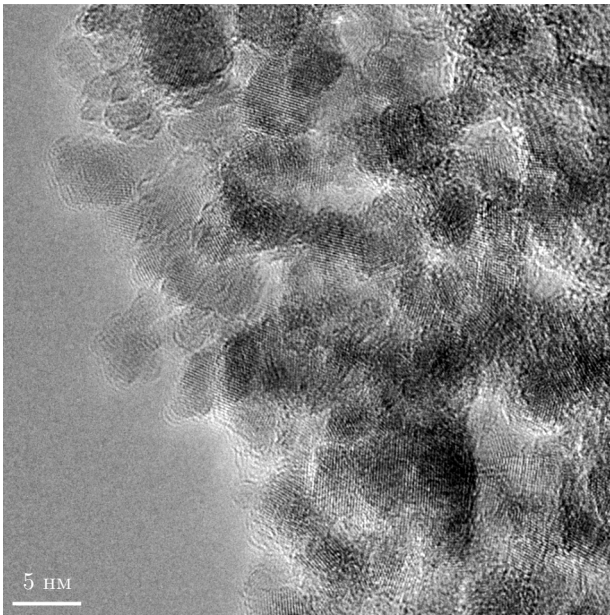


Рис. 6. ВРЭМ-изображение нанопорошков алмаза

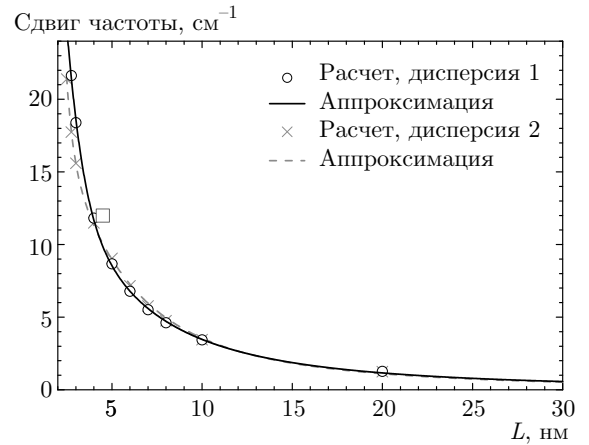


Рис. 7. (В цвете онлайн) Сдвиг максимума пика спектра КРС от оптических фононов, локализованных в нанокристаллах алмаза разного размера, от положения пика спектра КРС монокристаллического алмаза. Расчеты выполнены для различных дисперсий фононов; квадрат — данные эксперимента

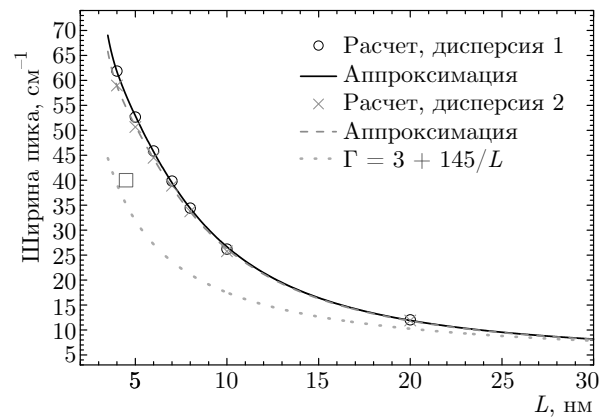


Рис. 8. (В цвете онлайн) Ширина пика спектра КРС от оптических фононов, локализованных в нанокристаллах алмаза разного размера. Расчеты выполнены для различных дисперсий фононов; квадрат — данные эксперимента

лученный путем численных расчетов на основе дисперсии 1, равен

$$\omega_1^{Shift} = \frac{8385 - 3548L + 621.3L^2}{97.76 + L^4}, \quad (10)$$

на основе дисперсии 2 —

$$\omega_2^{Shift} = \frac{3049 - 2204L + 545.6L^2}{5.36 + L^4}. \quad (11)$$

Ширина пика на полувысоте (в см<sup>-1</sup>) в зависимости от диаметра  $L$  нанокристаллов алмаза (в нм), полученная путем численных расчетов на основе дисперсии 1 равна



$$\Gamma_1^{Calc} = 4.7 + \frac{27282 - 18127L + 3741L^2}{L^4}, \quad (12)$$

на основе дисперсии 2 —

$$\Gamma_2^{Calc} = 4.6 + \frac{28506 - 18619L + 3742L^2}{L^4}. \quad (13)$$

Необходимо обратить внимание, что если в процессе измерения происходит нагрев образца, то пик спектра КРС также будет смещаться (вследствие ангармонизма колебаний). Например, в монокристаллическом кремнии нагрев на 100 °С приводит к смещению на 2 см<sup>-1</sup> [41], в нанокристаллическом алмазе эффекты ангармонизма также присутствуют [42]. Если в системе присутствуют механические напряжения, то они также вызывают сдвиг пика спектра КРС в алмазе.

По-видимому, влияние остаточных механических деформаций и является причиной того, что анализ размеров нанокристаллов из сдвига положения пика спектра КРС даст заниженные размеры для пленки нанокристаллического алмаза. В эксперименте мы наблюдали сдвиг (относительно пика в монокристаллическом алмазе) примерно 6.5 см<sup>-1</sup>. Это по данным на рис. 7 возможно при размере примерно 6 нм. Но если оценить размеры нанокристаллов из ширины пика (рис. 8), то в этом случае размеры составляют примерно 20 нм. Однако стоит отметить, что отличие экспериментального спектра, в частности бóльшая, чем у расчетного спектра, ширина пика, может быть обусловлено также дисперсией по размерам нанокристаллов. Для нанопорошков алмаза расчеты с использованием нашей улучшенной модели дают отличное соответствие рассчитанных и экспериментальных размеров (синие квадраты на рис. 7 и 8). По-видимому, в случае нанопорошков влияние механических деформаций мало. Тот результат, что ширина экспериментального спектра получилась меньше ширины рассчитанного, требует дальнейшего анализа, предположительно, формула (9) требует оптимизации. На рис. 8 показана зависимость ширины пика спектра КРС от размеров, рассчитанная по формуле (9). Учет дисперсии фононов в нанокристаллах естественно приводит к уширению рассчитанного спектра в сравнении с данными по формуле (9).

## 5. ВЫВОДЫ

Учет дисперсии поперечных и продольных оптических фононных мод во всех направлениях и использование расчета их дисперсии в модели «заряд

на связи» позволяет определить размеры нанокристаллов алмаза из анализа спектров комбинационного рассеяния света. Развита модель адекватно описывает экспериментальные данные. При учете роста частоты продольных оптических фононов в направлении (001) не обнаружено роста частоты пика от оптических фононов, локализованных в нанокристаллах алмаза.

**Благодарности.** Авторы признательны А. С. Золкину (НГУ) за представленные нанопорошки алмазов, Г. К. Кривякину (НГУ) за исследования нанопорошков алмаза с помощью ВРЭМ, а также Jiri Stuchlik и Vincent Mortet (Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic) за предоставленную нанокристаллическую алмазную пленку.

**Финансирование.** Работа выполнена по государственному заданию. Эксперименты выполнены по Программе фундаментальных исследований ИФП СО РАН №0306-2019-0019. Расчеты выполнены по Программе государственного задания ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 гг., № госрегистрации АААА-А17-117041210227-8.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Silicon Nanocrystals Fundamentals, Synthesis and Applications*, ed. by L. Pavesi and R. Turan, Wiley, Berlin (2010), ISBN: 978-3-527-32160-5.
2. I. Sychugov, R. Juhasz, J. Valenta, and J. Linnros, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 087405 (2005).
3. H. Richter, Z. P. Wang, and L. Lay, *Sol. St. Comm.* **39**, 625 (1981).
4. I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Sol. St. Comm.* **58**, 739 (1986).
5. V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, and F. Huisken, *J. Appl. Phys.* **86**, 1921 (1999).
6. K. Roodenko, I. A. Goldthorpe, P. C. McIntyre, and Y. J. Chabal, *Phys. Rev. B* **82**, 115210 (2010).
7. P. Miska, M. Dossot, T. D. Nguen, M. Grun, H. Rinert, M. Vergnat, and B. Humbert, *J. Phys. Chem. C* **114**, 17344 (2010).
8. G. Faraci, S. Gibilisco, A. R. Pennisi, and C. Faraci, *J. Appl. Phys.* **109**, 074311 (2011).

9. I. F. Crowe, M. P. Halsall, O. Hulko, A. P. Knights, R. M. Gwilliam, M. Wodjidak, and A. J. Kenyon, *J. Appl. Phys.* **109**, 083534 (2011).
10. В. А. Володин, В. А. Сачков, *ЖЭТФ* **143**, 100 (2013).
11. V. A. Volodin, D. V. Marin, V. A. Sachkov, E. B. Gorokhov, H. Rinnert, and M. Vergnat, *ЖЭТФ* **145**, 77 (2014).
12. V. I. Korepanov and Hiro-o Hamaguchi, *J. Raman Spectr.* **48**, 842 (2017).
13. B. P. Falcão, J. P. Leitão, H. Águas, and R. N. Pereira, *Phys. Rev. B* **98**, 195406 (2018).
14. А. Е. Алексенский, М. В. Байдакова, А. Я. Вуль, В. Ю. Давыдов, Ю. А. Певцова, *ФТТ* **39**, 1125 (1997).
15. S. Stehlik, M. Varga, M. Ledinsky, V. Jirasek, A. Artemenko, H. Kozak, L. Ondic, V. Skakalova, G. Argentero, T. Pennycook, J. C. Meyer, A. Fejfar, A. Kromka, and B. Rezek, *J. Phys. Chem. C* **119**, 27708 (2015).
16. A. Kumar and C. W. Zhou, *ACS Nano* **4**, 11 (2010).
17. V. A. Volodin, V. Mortet, A. Taylor, Z. Remes, T. H. Stuchliková, and J. Stuchlik, *Sol. St. Comm.* **276**, 33 (2018).
18. V. A. Volodin, S. G. Cherkova, V. Kumar, V. A. Sachkov, V. Mortet, A. Taylor, Z. Remes, T. H. Stuchliková, and J. Stuchlik, *Proc. SPIE* **11022**, 110221G(1-10) (2019).
19. K. W. Sun, J. Y. Wang, and T. Y. Ko, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 153115 (2008).
20. V. I. Korepanov, H. Witek, H. Okajima, E. Ōsawa, and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **140**, 041107 (2014).
21. S. Osswald, V. N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin, and Y. Gogotsi, *Phys. Rev. B* **80**, 075419 (2009).
22. M. Schwoerer-Böhning, A. T. Macrander, and D. A. Arms, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5572 (1998).
23. J. Kulda, H. Kainzmaier, D. Strauch, B. Dorner, M. Lorenzen, and M. Krisch, *Phys. Rev. B* **66**, 241202 (2002).
24. V. Mortet, Z. Vlčková Živcová, A. Taylor, M. Davydová, O. Frank, P. Hubík, J. Lorincik, and M. Alešhin, *Diamond & Related Mater.* **93**, 54 (2019).
25. P. N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).
26. H. Rucker and M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **52**, 11059 (1995).
27. J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **166**, 832 (1968).
28. R. M. Martin, *Phys. Rev.* **186**, 186 (1969).
29. W. Weber, *Phys. Rev. B* **15**, 4789 (1977).
30. J. L. Yarnell, J. L. Warren, and R. G. Wenzel, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 13 (1964).
31. J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling, and R. A. Cowley, *Phys. Rev.* **158**, 805 (1967).
32. J. L. Warren, R. G. Wenzel, and J. L. Yarnell, *Proc. of a Symposium on the Inelastic Scattering of Neutrons, Bombay* (1964), pp. 361–371.
33. R. Tubino, L. Piseri, and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **56**, 1022 (1972).
34. J. Kulda, B. Darner, B. Roessli, H. Sterner, R. Bauer, Th. May, K. Karch, P. Pavone, and D. Strauch, *Sol. St. Comm.* **99**, 799 (1996).
35. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство*, Наука, Москва (1986).
36. M. A. Washington and H. Z. Cummings, *Phys. Rev. B* **15**, 5840 (1977).
37. M. Schwoerer-Böhning, A. T. Macrander, and D. A. Arms, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5578 (1998).
38. J. Kulda, H. Kainzmaier, D. Strauch, B. Dorner, M. Lorenzen, and M. Krisch, *Phys. Rev. B* **80**, 241202 (2002).
39. *Light Scattering in Solids II. Basic Concept and Instrumentation*, ed. by M. Cardona and G. Güntherodt, Springer-Verlag, Berlin (1982).
40. S. Prawer, K. W. Nugent, and D. N. Jamieson, *Diamond and Related Mater.* **7**, 106 (1998).
41. А. С. Качко, В. Н. Ваховский, В. А. Володин, *Вестник НГУ, сер.: Физика* **5**, 48 (2010).
42. C. Z. Wang, C. T. Chan, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **42**, 11276 (1990).