

05;06.1;06.3

## Оптические свойства слоев ультрадисперсного алмаза, полученных из водной суспензии

© А.Е. Алексенский, В.Ю. Осипов, Н.А. Крюков,  
В.К. Адамчук, М.И. Абаев, С.П. Вуль, А.Я. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
С.-Петербургский государственный университет, С.-Петербург,  
Петродворец

Поступило в Редакцию 29 мая 1997 г.

Сообщается о возможности получения тонких (1500–3000 Å) слоев ультрадисперсного алмаза из водной суспензии и показаны первые результаты исследования их оптических свойств. Из анализа спектров оптического поглощения слоев ультрадисперсного алмаза следует, что ширина запрещенной зоны ультрадисперсного алмаза составляет 2.06 eV. На спектрах люминесценции слоев ультрадисперсного алмаза видна характеристическая линия с максимумом при 363.7 nm.

В последнее время достигнуты значительные успехи в получении алмазных пленок путем химического осаждения из газовой фазы [1]. В то же время задача получения алмазных пленок на подложках из материала с коэффициентом термического расширения, существенно отличающимся от алмаза, или не обладающего химическим сродством с углеродом, оставалась нерешенной.

Одним из путей решения этой задачи является введение углеродных центров зародышеобразования в газовую фазу в процессе роста, например в виде фуллеренов [2], или предварительное создание на подложке слоя, содержащего углеродные центры кристаллизации. В [3] такой слой был осажден из коллоидного раствора алмазных частиц в ацетоне со средним размером около 250 nm.

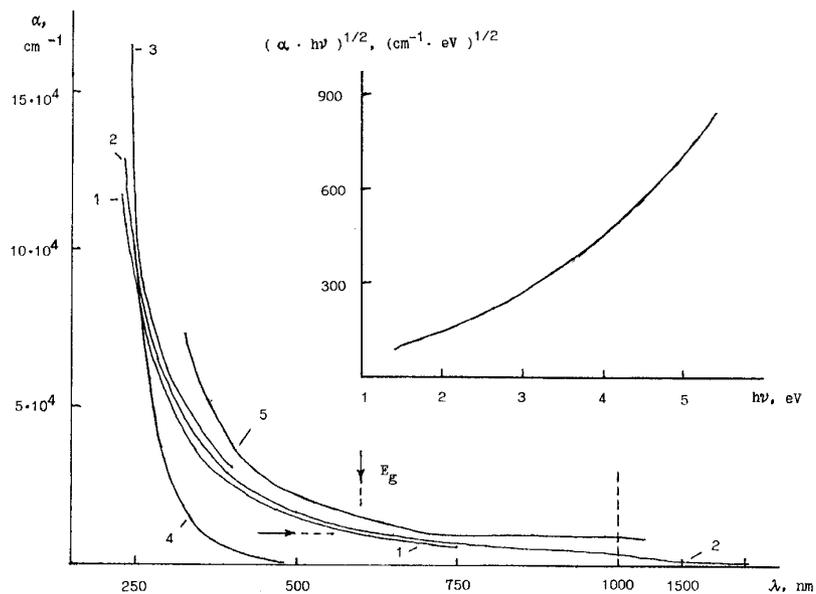
В данной работе сообщается о возможности получения подобных слоев из водной суспензии ультрадисперсного алмаза и первые результаты исследования их оптических свойств.

Исходным продуктом для получения суспензии ультрадисперсного алмаза являлся детонационный углерод, полученный методом промышленного детонационного синтеза из смеси тринитротолуол–гексоген 60/40. Выделение ультрадисперсного алмаза производилось путем окисления неалмазной части детонационного углерода водной азотной кислотой при повышенной температуре в установке проточного типа. Полученная после такой очистки масса представляла собой суспензию ультрадисперсного алмаза в 30–40% водной азотной кислоте с концентрацией ультрадисперсного алмаза около 3 вес.%. Время оседания такой суспензии составляло около суток, при этом выделялась граница между осветленным и загущенным слоями. Дальнейший процесс получения суспензии состоял в многократном разбавлении дистиллированной водой, перемешивании и удалении загущенного слоя. В результате концентрация ультрадисперсного алмаза в воде составляла 0.04 вес.%, время оседания суспензии — не менее 20 суток.

Как известно, кластеры ультрадисперсного алмаза как и других ультрадисперсных материалов, объединяются в агрегаты. В ультрадисперсном алмазе, который использовался для изготовления суспензии, размер кластеров ультрадисперсного алмаза составлял около 45 Å [4]. Средний диаметр агрегатов в суспензии, определенный по седиментационным характеристикам в стоксовом приближении, составлял около 410 Å. Это значение соответствует данным работы [5], согласно которым размеры агрегатов ультрадисперсного алмаза в водной среде лежат в интервале 200–600 Å.

Слои ультрадисперсного алмаза изготавливались путем осаждения частиц ультрадисперсного алмаза из водной суспензии на подложки из плавленного кварца методом выпаривания воды. Слои имели зеркальную поверхность толщины слоев, определенные эллипсометрическим методом на длине волны  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ , составляли от 1400 до 3500 Å, при этом комплексный показатель преломления ( $N = n - ik$ ) изменялся от  $N = 1.40 - i \cdot 0.08$  до  $N = 1.55 - i \cdot 0.02$ . Отличие действительной части показателя преломления слоев от соответствующей величины для природного алмаза ( $n = 2.5$ ) можно связать как с наличием пор в слоях, так и с "рыхлой" структурой агрегатов ультрадисперсного алмаза [5].

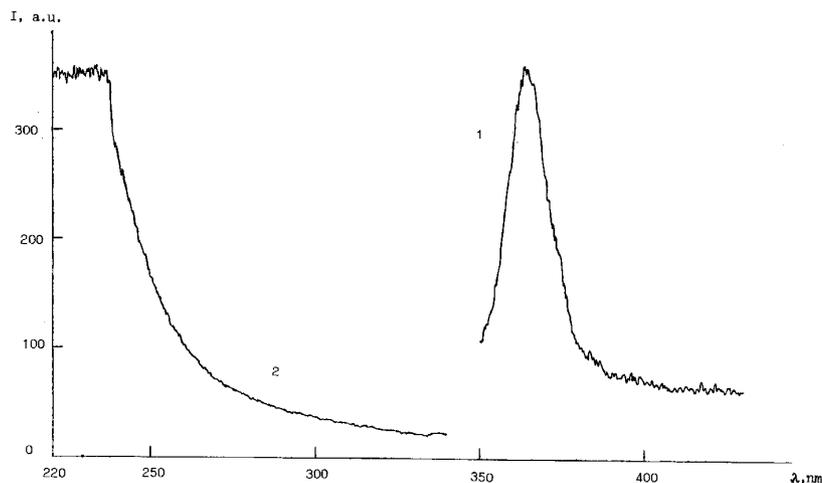
На рис. 1 показана спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения ультрадисперсного алмаза  $\alpha(\lambda)$  для слоев различной толщины. Видно, что абсолютные значения коэффициента поглощения находятся в интервале  $3 \cdot 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , т. е. на несколько порядков пре-



**Рис. 1.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$  для слоев ультрадисперсного алмаза на кварце при температуре 293 К. Толщина слоев, Å: 1 — 1600, 2 — 3000, 3 — 3500. 4 —  $\alpha(\lambda)$  для пленки a-C:N по данным работы [7] ( $E_g = 3.6$  eV), 5 —  $\alpha(\lambda)$  для пленки a-C:N по данным работы [8] ( $E_g = 2.1$  eV). Диапазон длин волн  $\lambda$  от 230 до 2000 nm. На вставке — зависимость  $\alpha$  от  $h\nu$  для слоя ультрадисперсного алмаза толщиной 3000 Å, в координатах Тауца.

вышают коэффициенты поглощения природных монокристаллов алмаза в том же спектральном диапазоне [6]. В то же время как по характеру спектральной зависимости, так и по абсолютной величине коэффициент поглощения  $\alpha(\lambda)$  слоев ультрадисперсного алмаза практически совпадает с наблюдаемым для аморфных алмазоподобных пленок [7,8] (рис. 1).

Попытка определения ширины запрещенной зоны в ультрадисперсном алмазе исходя из критерия Тауца (построением зависимости  $\alpha(h\nu)$  в координатах  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ ) по аналогии с аморфными материалами не дала положительных результатов, поскольку спектр поглощения не интерполировался линейной зависимостью (см. вставку на рис. 1).



**Рис. 2.** Люминесцентные характеристики слоев ультрадисперсного алмаза на кварце при  $T = 293\text{ K}$ : 1 — спектр люминесценции, 2 — зависимость интенсивности люминесценции в максимуме (при  $\lambda = 363.7\text{ nm}$ ) от длины волны возбуждающего излучения.

Последнее, однако, не удивительно и иногда наблюдается в аморфных материалах. В этих случаях за оптическую ширину запрещенной зоны часто принимают энергию, при которой коэффициент поглощения материала равен  $10^4\text{ cm}^{-1}$  [9]. При таком критерии ширина запрещенной зоны ультрадисперсного алмаза составит  $2.06\text{ eV}$ .

Напомним, что ширина запрещенной зоны в монокристаллическом природном алмазе составляет  $E_g = 5.5\text{ eV}$  и соответственно край оптического поглощения находится вблизи  $225\text{ nm}$ . В аморфных алмазоподобных пленках в зависимости от соотношения  $sp^2$  ("графитовых") и  $sp^3$  ("алмазных") связей ширина запрещенной зоны может быть существенно меньше. Так, в [10] было показано, что тетраэдрическая сетка аморфного углерода, где 86% атомов образуют  $sp^3$ -связи и 14% атомов —  $sp^2$ -связи, имеет ширину запрещенной зоны около  $2\text{ eV}$  и уменьшение доли  $sp^2$ -связей приводит к увеличению  $E_g$ .

Таким образом, наличие в ультрадисперсном алмазе сильного поглощения в видимой области спектра и отличие оптической ширины

запрещенной зоны ультрадисперсного алмаза от соответствующего значения для природного алмаза можно связать с присутствием в материале определенной доли аморфной  $sp^2$  фазы. Следуя [4], где такая фаза была обнаружена при анализе спектров комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции, можно предположить, что  $sp^2$  фаза располагается на поверхности алмазных кластеров.

На спектрах люминесценции слоев ультрадисперсного алмаза (рис. 2, кривая 1) видна характеристическая линия с максимумом при  $\lambda_m = 363.7 \text{ nm}$  ( $h\nu = 3.40 \text{ eV}$ ). Ширина линии на полувысоте составляет  $19.5 \text{ nm}$ . Спектр возбуждения фотолюминесценции — зависимость интенсивности люминесценции при  $\lambda_m$  от длины волны возбуждающего излучения, имеет вид кривой с насыщением (кривая 2 на рис. 2). Это позволяет определить  $E_g$  по точке выхода кривой спектра возбуждения на плато, что дает  $h\nu = 5.24 \text{ eV}$  ( $\lambda = 236.4 \text{ nm}$ ). Эта величина значительно превышает величину  $E_g$ , найденную из оптического поглощения, и близка к величине  $E_g$  для природного алмаза. Таким образом, можно полагать, что люминесценция связана с процессом излучательной рекомбинации, происходящей в алмазном ядре кластера ультрадисперсного алмаза.

Выяснение природы характеристической линии люминесценции в интервале  $350\text{--}380 \text{ nm}$  требует дальнейшего исследования. При интерпретации этой линии, по-видимому, необходимо учитывать, что азот является одним из компонентов детонирующих взрывчатых веществ и поэтому в образующиеся частицы ультрадисперсного алмаза он входит в больших количествах (до  $1.5 \text{ ат.}\%$ ). Большое процентное содержание азота в газовой смеси на этапе формирования частицы ультрадисперсного алмаза может приводить к возникновению сложных азотных комплексов. Отметим однако, что в природных и синтетических объемных кристаллах алмаза азотные центры и собственные дефекты решетки не приводят к появлению каких-либо особенностей в люминесценции при  $\lambda = 350\text{--}380 \text{ nm}$  [1]. Малые размеры кластеров ультрадисперсного алмаза могут привести к появлению нового излучательного канала, в частности за счет эффекта конфайнмента фотовозбужденной электронно-дырочной пары. В связи с этим отметим, что в [11] наблюдалась электролюминесценция алмазных пленок с максимумом вблизи  $3.0 \text{ eV}$  также неуставленной природы.

Авторы благодарны А.Т. Дидейкину за полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 96–02–19445, при частичной поддержке проекта № 039.04.223/57/2-3/1-95 Государственной научно-технической программы ”Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники”.

## Список литературы

- [1] *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology* / Ed. K.E. Spear, J.P. Dismukes: A Wiley — Interscience Publication. New-York, 1994.
- [2] *Gruen D.M., Liu S., Krauss A.R., Luo J., Pan X.* // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. N 12. P. 1502–1504.
- [3] *Singh R.K., Gilbert D.R.* // *Appl. Phys. Lett.* (1996). V. 69. N 15. P. 2181–2183.
- [4] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А.* // *ФТТ.* 1997. Т. 39. В. 6. С. 158–167.
- [5] *Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З.* и др. // *ДАН СССР. Сер. Физическая химия.* 1990. Т. 310. № 2. С. 402–404.
- [6] *Clark C.D., Ditchburn R.W., Dyer H.B.* // *Proc. Roy. Soc. (London).* 1956. V. A234. P. 363–381.
- [7] *Васильев В.А., Волков А.С., Мусабеков Е., Теруков Е.И.* // *Письма в ЖТФ.* 1988. Т. 14. В. 18. С. 1675–1679.
- [8] *Ivanov-Omskii V.I., Tolmatchev A.V., Yastrebov S.G.* // *Philosophical Magazine B.* 1996. V. 73. N 4. P. 715–722.
- [9] *Chu V., Conde J.P., Jarego J., Brogueira P., Rodriguez J., Barradas N., Soares J.C.* // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. N 5. P. 3164–3173.
- [10] *Stumm P., Drabold D.A.* // *Sol. St. Commun.* 1995. V. 93. N 7. P. 617–621.
- [11] *Manfredotti C., Wang F., Polesello P., Vittone E., Fizzotti F., Scacco A.* // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. N 23. P. 3376–3378.