

# Фотоакустическая спектроскопия алмазных порошков и поликристаллических пленок

© А.Н. Образцов, Х. Окуши\*, Х. Ватанабе\*, И.Ю. Павловский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\*Электротехническая лаборатория,  
Цукуба, Ибараки 305, Япония

(Поступила в Редакцию 25 октября 1996 г.)

В окончательной редакции 16 мая 1997 г.)

Методом фотоакустической (ФА) спектроскопии оптического поглощения проведено исследование в алмазных порошках и поликристаллических пленках. ФА-спектры синтетических алмазных порошков с размером кристаллитов в диапазоне от  $\sim 100 \mu\text{m}$  до  $4 \text{ nm}$  и алмазных пленок, выращенных методом химического газофазного осаждения (CVD — chemical vapor deposition), имели ряд общих характерных особенностей, соответствующих краю фундаментального поглощения для света с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны алмаза ( $\sim 5.4 \text{ eV}$ ), и поглощению в видимом и инфракрасном диапазонах, обусловленному дефектами кристаллической структуры и присутствием неалмазного углерода. Для образцов тонких ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) алмазных пленок на кремнии в ФА-спектрах выявлены особенности, связанные с поглощением в Si-подложке света, прошедшего через алмазную пленку. Форма спектральной зависимости амплитуды ФА-сигнала в ультрафиолетовой области спектра свидетельствует о заметном рассеянии света зеркального отражения от хаотично расположенных граней алмазных кристаллитов как в алмазных поликристаллических пленках, так и в порошках. Зависимость формы ФА-спектров от частоты модуляции света позволила оценить теплопроводность алмазных пленок, которая оказалась значительно ниже, чем теплопроводность монокристаллического алмаза.

Среди разнообразных уникальных свойств алмаза его оптические свойства, очевидно, наиболее "заметны". Оптические свойства определяют многие технические применения алмазов. Не удивительно, что именно на различиях оптических свойств базируется классификация алмазов [1]. Обусловленный этими обстоятельствами, интерес к оптическим исследованиям алмаза усиливается благодаря тесной взаимосвязи оптических характеристик с другими параметрами этого материала, в первую очередь с электронными [1,2].

В связи с развитием в последнее время технологии выращивания алмазных поликристаллических пленок методом химического газофазного осаждения (CVD) появились перспективы более широкого технического использования алмазных материалов. Как правило, такие CVD-пленки наносятся на непрозрачные подложки (W, Mo, Si и т.п.), что затрудняет их исследование стандартными оптическими методами "на просвет". Кроме того, в поликристаллической пленке наблюдается значительное диффузное рассеяние света, которое может существенно влиять на спектры пропускания даже свободных алмазных пленок, отделенных тем или иным образом от подложки.

В настоящей работе предпринята попытка преодолеть указанные проблемы, используя для исследования алмазных пленок метод фотоакустической (ФА) спектроскопии [3–5]. С учетом возможной аналогии оптических свойств поликристаллических пленок и порошков, а также особой эффективности ФА-метода при изучении порошковых материалов было проведено сравнительное изучение алмазных CVD-пленок и синтетических алмазных порошков.

## 1. Подготовка образцов и методика эксперимента

В качестве объектов для исследования использовались поликристаллические CVD-алмазные пленки, полученные двумя способами: в плазме разряда постоянного тока и в плазме высокочастотного разряда. Пленки были выращены на полированных кремниевых подложках при стандартных для этой технологии условиях [1]: температура подложки  $\sim 900^\circ\text{C}$ , давление газовой смеси, состоявшей из метана и водорода,  $\sim 8 \text{ kPa}$ , концентрация метана  $\sim 2\%$ . Толщина пленок определялась длительностью процесса роста и составляла около  $10$  и  $50 \mu\text{m}$  ( $1$  и  $6 \text{ h}$  роста соответственно) для образцов, полученных с помощью разряда постоянного тока, и около  $50$ ,  $100$ ,  $200 \mu\text{m}$  ( $4$ ,  $12$  и  $29 \text{ h}$  роста соответственно) для пленок, выращенных на установке с высокочастотным разрядом.

Исследовались также образцы синтезированных при высокой температуре и давлении алмазных порошков типа ACM с различным размером зерна в диапазоне от  $\sim 100$  до  $\sim 1 \mu\text{m}$ , а также образцы ультрадисперсных алмазных (УДА) порошков, синтезированных методом взрыва. Максимум распределения по размерам частиц в УДА-порошках находится около  $4 \text{ nm}$  [6–8].

Использовавшийся нами метод определения спектральных особенностей поглощения света основан на ФА-эффекте, заключающемся в возбуждении акустической волны в газовой среде, окружающей исследуемый объект, вследствие нагрева последнего периодически модулированным светом. При этом амплитуда акустической волны (ФА-сигнала), измеряемая чувствительным

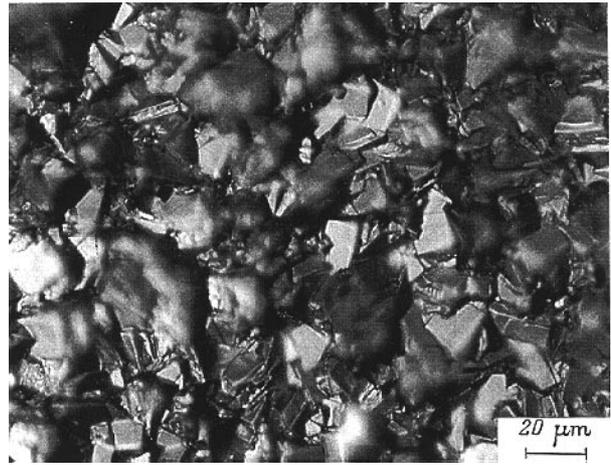
микрофоном, определяется энергией светового потока, поглощенной в приповерхностном слое исследуемого материала толщиной порядка длины термодиффузии  $\mu = (2k/\rho C\omega)^{1/2}$  (где  $k$  — коэффициент теплопроводности,  $\rho$  — плотность,  $C$  — удельная теплоемкость исследуемого материала,  $\omega$  — частота модуляции света), и может считаться пропорциональной коэффициенту поглощения света  $\beta$  в широком интервале его значений. Фазовый сдвиг ФА-сигнала отражает наличие временной задержки теплового возмущения, распространяющегося в образце, по отношению к модулированному световому потоку; его величина зависит от соотношения толщины образца, характерной длины поглощения света ( $1/\beta$ ), и длины термодиффузии  $\mu$ . Взаимосвязь величины фазового сдвига и коэффициента поглощения света не столь очевидна, как для амплитуды, однако спектральная зависимость фазы ФА-сигнала также должна иметь особенности, соответствующие спектрам поглощения света [3–5].

ФА-спектры (спектральные зависимости амплитуды и фазы ФА-сигнала) регистрировались с помощью модернизированного спектрометра фирмы Princeton Applied Research Corporation (Model 6001). В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощностью 1 kW. Решеточный монохроматор выделял свет в полосе со спектральной шириной 2 nm. Запись спектров проводилась в диапазоне от 200 до 1500 nm (6.2–0.8 eV) с шагом 4 nm при различной частоте модуляции света (от 20 до 1500 Hz). Двойная нормировка спектральных зависимостей амплитуды ФА-сигнала (на спектр углеродной сажи (carbon black standart) и на сигнал от пироэлектрического детектора, измерявшего интенсивность падающего на образец излучения) позволяла учесть как спектральные характеристики лампы, так и возможное изменение интенсивности света в ходе измерений. Все измерения проводились при комнатной температуре в ФА-ячейке, заполненной воздухом.

Все образцы были исследованы также методом рамановского рассеяния света (PPC) с использованием Renishaw Raman Microscope System (с возбуждением на линии 633 nm гелий-неонового лазера). Морфологические особенности порошков и пленок определялись с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии.

## 2. Результаты и их обсуждение

Как показали исследования с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии, все образцы поликристаллических алмазных пленок имели типичную морфологию с отчетливо выраженными хаотично расположенными гранями алмазных кристаллитов на внешней поверхности. Свободные алмазные пленки, отделенные от подложки, на стороне, примыкающей к подложке, имели зеркально-гладкую поверхность, морфология которой (царапины, ямки и т. п.), очевидно, повторяла мор-



**Рис. 1.** Оптическая микрофотография показывающая типичную морфологию CVD-алмазной поликристаллической пленки.

фологию кремниевой подложки. На рис. 1 приведена оптическая микрофотография одной из таких пленок.

Микронные алмазные порошки, как правило, имели форму неправильно ограненных кристаллитов. Хотя исследование формы нанокристаллических алмазных порошков было недоступно для методов, имевшихся в нашем распоряжении, однако хорошо известно, что отдельные частицы в таких порошках имеют близкую к сферической форму и обычно образуют относительно крупные агломераты размером около 200 nm [6–8].

В спектральных зависимостях амплитуды ФА-сигнала всех исследованных алмазных пленок было зарегистрировано значительное увеличение нормированного ФА-сигнала в УФ-диапазоне для квантов с энергией, превышающей величину 5.5 eV (225 nm), близкую к краю фундаментального поглощения алмаза. В видимом диапазоне света, начиная с 3 eV ( $\sim 400$  nm), амплитуда ФА-сигнала (пропорциональная поглощению света) монотонно уменьшалась с уменьшением энергии квантов. Отметим, что опубликованные ранее исследования CVD-алмазных пленок методом, аналогичным ФА-спектроскопии [9], хорошо коррелируют с нашими данными. Однако спектральный диапазон в работе [9] был ограничен с коротковолновой стороны 400 nm. В то же время именно в УФ-области от 3 до 5.5 eV ход спектральной зависимости ФА-сигнала, как показали наши измерения, существенно изменяется, что свидетельствует об уменьшении света в пленке.

Перечисленные особенности ФА-спектров иллюстрируются на рис. 2, где показаны спектральные зависимости амплитуды ФА-сигнала для алмазных пленок, выращенных в высокочастотном разряде. Частота модуляции света для спектров, представленных на рис. 2, составляла 90 Hz. Спектры алмазных пленок, отделенных от подложек, зарегистрированные при освещении пленок с внешней (шероховатой) и тыльной (гладкой) сторон, практически не отличались друг от друга. Никаких

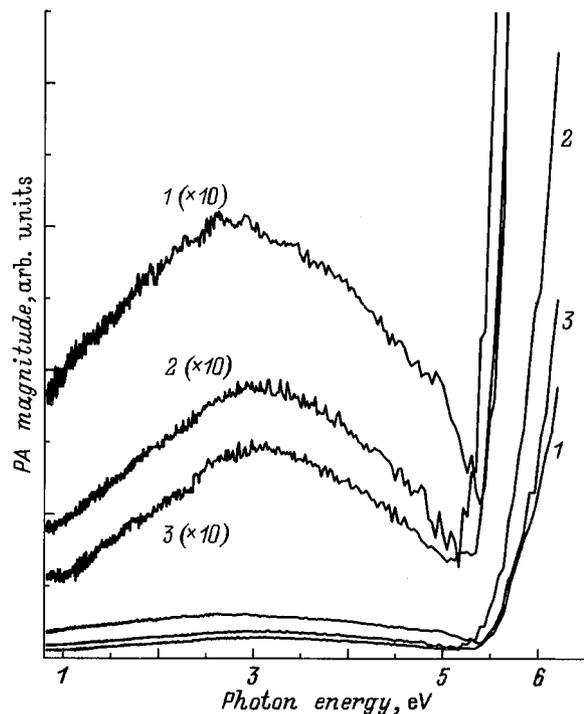


Рис. 2. Спектральные зависимости амплитуды фотоакустического сигнала для алмазных пленок, выращенных в плазме высокочастотного разряда толщиной 50 (1), 100 (2) и 200  $\mu\text{m}$  (3). Спектры получены при частоте модуляции света 90 Hz.

значительных изменений формы ФА-спектров не было обнаружено также при изменении частоты модуляции света в пределах 20–500 Hz. Дальнейшее увеличение частоты в соответствии с теорией [3–5] приводило к снижению амплитуды ФА-сигнала ниже доступного для измерений уровня во всем спектральном диапазоне.

На рис. 3 показаны ФА-спектры тонкой (10  $\mu\text{m}$ ) алмазной пленки, выращенной с использованием разряда постоянного тока. В УФ- и видимом диапазонах спектральная зависимость амплитуды ФА-сигнала (кривая 1 на рис. 3) для этой пленки аналогична спектрам для более толстых пленок независимо от метода осаждения (рис. 2). Однако в инфракрасном (ИК) диапазоне наблюдалось заметное уменьшение величины ФА-сигнала для квантов с энергией меньше 1.1 eV, совпадающей с шириной запрещенной зоны кремния. При этом форма спектра в ИК-диапазоне была аналогичной ФА-спектрам кремния [10].

Энергия квантов 1.1 eV была характерной и для спектральной зависимости фазы ФА-сигнала (кривая 2 на рис. 3), так же как и энергия 5.5 eV вблизи ширины запрещенной зоны алмаза. В отличие от амплитудных ФА-спектров фазовые зависимости в УФ-диапазоне имели вид монотонно изменяющихся кривых: фазовый сдвиг увеличивался при уменьшении энергии квантов, в то время как в том же спектральном диапазоне амплитуда сначала уменьшалась, а затем увеличивалась. Такой же

вид в УФ-диапазоне имели зависимости фазы и для других исследованных пленок. В видимом и ИК-диапазонах величина фазового сдвига ФА-сигнала оставалась примерно постоянной как для тонких, так и для толстых (50  $\mu\text{m}$  и более) алмазных пленок.

Очевидно, амплитуда и фаза ФА-сигнала на коротковолновом краю исследуемого спектрального диапазона определяются зона-зонным поглощением света в алмазе. Поглощение света, определяющее ФА-сигнал в видимом и ИК-диапазонах, может быть связано с разнообразными дефектами в кристаллической структуре поликристаллических алмазных пленок, а также с присутствием в составе пленок некоторого количества аморфного углерода, что приводит к появлению дополнительных локализованных состояний в запрещенной зоне. Эти состояния определяют возможность не только электронных переходов между  $\sigma$ - и  $\sigma^*$ -зонами алмазного углерода, но и  $\pi$ - $\pi^*$ -переходов между зонами, образованными локализованными состояниями, обусловленными аморфным углеродом, или комбинированных переходов между  $\pi$ - и  $\sigma^*$ -зонами [9]. В соответствии с этим предположением уменьшение величины ФА-сигнала с ростом толщины пленки (рис. 2) означает снижение концентрации поглощающих центров (дефекты кристаллической структуры и неалмазный углерод) при увеличении длительности процесса роста пленки.

Эти выводы подтверждаются исследованием пленок методом РРС. Спектры РРС состояли из двух основных линий: 1332  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей кристаллическому алмазу, и 1580  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленной неалмазным

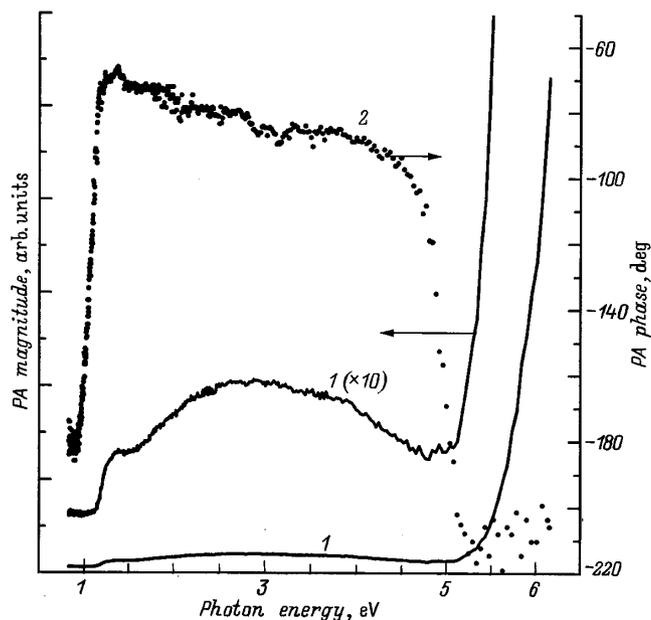
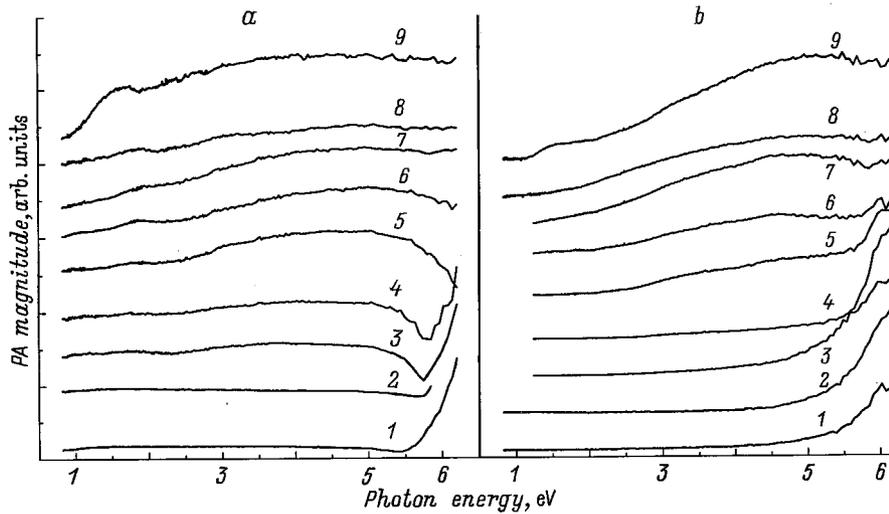


Рис. 3. Спектральные зависимости амплитуды (1) и фазы (2) фотоакустического сигнала для тонкой (10  $\mu\text{m}$ ) алмазной пленки на кремниевой подложке, выращенной с помощью разряда постоянного тока. Спектры регистрировались при частоте модуляции света 90 Hz.



**Рис. 4.** Амплитудные фотоакустические спектры синтетических алмазных порошков с различным размером кристаллитов (125–100 (1), 60–40 (2), 28–20 (3), 20–14 (4), 7–5 (5), 5–3 (6), 2–1 (7) и 1–0  $\mu\text{m}$  (8), 4 nm (9)), зарегистрированные при частоте модуляции света 90 (a) и 1350 Hz (b).

аморфным углеродом. С увеличением толщины пленки интенсивность линии  $1332\text{ cm}^{-1}$  возрастала, а линии  $1580\text{ cm}^{-1}$  — уменьшалась. Как правило, из-за различия в эффективности РРС для алмаза и графита (примерно в 55 раз) наблюдение линии  $1332\text{ cm}^{-1}$  на фоне более широкой линии  $1580\text{ cm}^{-1}$  возможно при содержании аморфного углерода в CVD-пленках не более 3% [11]. Соотношение интенсивностей указанных линий РРС в спектрах исследованных пленок указывает на то, что содержание аморфного углерода в них не превышает долей процента. Вероятно, основная часть аморфного углерода находится на внешней поверхности CVD-пленок и на границе с подложкой [12].

Возвращаясь к анализу данных ФА-спектроскопии, необходимо отметить, что различия спектральных кривых для амплитуды и фазы ФА-сигнала в УФ-области, очевидно, определяются тем, что фаза ФА-сигнала зависит в основном от геометрических факторов, определяемых теплопроводностью и коэффициентом поглощения света, в то время как амплитуда ФА-сигнала зависит главным образом от относительной доли энергии падающего на образец света, преобразуемой в результате его поглощения в тепло [3]. Величина же этой доли энергии определяется в том числе и коэффициентом отражения света. Хорошо известно, что именно в области 5–6 eV коэффициент зеркального отражения света от поверхности алмаза заметно возрастает [1,13]. Такое зеркальное отражение, по-видимому, достаточно заметно уменьшало долю поглощаемого света, так как все исследованные алмазные пленки состояли из относительно больших кристаллитов (минимальный размер для пленок толщиной  $10\ \mu\text{m}$  был около  $5\ \mu\text{m}$ ) с отчетливой алмазной огранкой (рис. 1). Столь же эффективным было, видимо, и отражение от тыльной стороны пленок, отделенных от

подложки. Как уже отмечалось, уменьшение интенсивности света за счет зеркального отражения от граней не изменяет спектральных зависимостей фазы ФА-сигнала, так как соотношение глубины поглощения света и длины термодиффузии, определяющих фазовый сдвиг, не зависит от интенсивности света.

Как известно, алмаз имеет относительно большой коэффициент теплопроводности ( $20\text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [1], который для всего использовавшегося нами диапазона частот модуляции света соответствует длине термодиффузии, значительно меньшей толщины всех исследованных алмазных пленок; следовательно, ФА-сигнал должен зависеть не только от параметров пленки, но и от параметров материала, на котором находится исследуемый образец [3–5]. Очевидно, именно такая зависимость была выявлена в случае тонких алмазных пленок на кремниевых подложках (рис. 3). В этом случае и амплитуда, и фаза ФА-сигнала в ИК-диапазоне фактически определялись оптическими и теплофизическими свойствами кремния. Отсутствие аналогичных спектральных особенностей для более толстых пленок может означать, что их толщина больше длины термодиффузии. Если принять этот параметр (длину термодиффузии) равным толщине пленки ( $\sim 100\ \mu\text{m}$ ), то можно оценить коэффициент теплопроводности исследованных пленок, используя формулу для длины термодиффузии ( $\mu = (2k/\rho C\omega)^{1/2}$ ), табличные данные для плотности ( $\rho = 3.3\text{ g/cm}^3$ ), теплоемкости ( $C = 6.19\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [1]. Таким образом, для частоты модуляции света  $\omega = 100\text{ Hz}$  получаем  $k \sim 0.1\text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Принимая во внимание, что ФА-сигнал в ИК-диапазоне даже для самых низких частот модуляции света был сравнимым с акустическими шумами, проведенные вычисления можно считать только очень грубой оценкой.

Тем не менее эта оценка показывает, что теплопроводность исследованных поликристаллических пленок значительно ниже (не менее чем на порядок величины) теплопроводности монокристаллического алмаза.

Как уже отмечалось, с точки зрения эффективности ФА-спектроскопии более удобными объектами для исследований являются порошки. Это объясняется, в частности, снижением теплопроводности и возможностью увеличения эффективной толщины образцов. Однако в случае порошков, состоящих из частиц с хорошо отражающей (или рассеивающей) свет поверхностью, необходимо учитывать многократное отражение света при его распространении в порошкообразном материале, снижающее долю излучения, преобразующуюся в тепло и определяющую величину ФА-сигнала [3,14].

Очевидно, именно это обстоятельство проявилось в ФА-спектрах алмазных порошков. Типичные амплитудные спектры, зарегистрированные при частоте модуляции света 90 и 1350 Hz, показаны на рис. 4. Как следует из этого рисунка, даже для самых крупных порошков (с размерами кристаллитов  $\sim 100 \mu\text{m}$ ) оказывается заметным эффект ослабления поглощения света в УФ-диапазоне из-за его зеркального отражения от граней при низких частотах модуляции света, когда длина термодиффузии превышает размер нескольких слоев алмазных частиц. С уменьшением размеров частиц этот эффект усиливается, приводя к специфическому "провалу" в области края фундаментального поглощения алмаза.

Увеличение частоты модуляции света снижает длину термодиффузии, и соответственно влияние зеркального отражения оказывается заметным только для порошков с меньшим размером частиц ( $5 \mu\text{m}$  и менее для 1350 Hz) (рис.4, b). Во всех случаях (для порошков всех размеров и при всех частотах модуляции света) спектральные зависимости фазы ФА-сигнала повторяли ход амплитудной зависимости, за исключением "провала", обусловленного, по нашему предположению, зеркальным отражением от плоских граней алмазных частиц.

Уменьшение размеров частиц алмаза в порошках приводило к заметному росту амплитуды ФА-сигнала, а значит, и коэффициента поглощения света в видимом диапазоне света. Поглощение в видимом диапазоне (полоса в области 4–5 eV), так же как и в случае поликристаллических алмазных пленок, может быть обусловлено присутствием некоторого количества неалмазного углерода или дефектами кристаллической структуры в алмазных кристаллитах. Наиболее заметно такое поглощение для УДА-порошка с размером частиц  $\sim 4 \text{nm}$ . Для этих же УДА-порошков оказалась наиболее заметной и полоса в области 1.5 eV, которая, очевидно, обусловлена обычными для алмазных материалов примесями азота [1].

Таким образом, проведенное исследование показывает, что фотонаука акустические спектры алмазных поликристаллических пленок и порошков имеют схожие особенности, которые могут быть объяснены зона-зональным поглощением света при энергиях квантов, превышающих ширину

запрещенной зоны алмаза, зеркальным отражением от плоских граней алмазных кристаллитов и поглощением, обусловленным дефектами кристаллической структуры алмаза, примесями азота и присутствием неалмазных форм углерода. Влияние зеркального отражения проявляется в уменьшении доли энергии света, преобразуемой в тепло за счет поглощения, и зависит от соотношения длины термодиффузии и размеров кристаллитов или толщины пленки. Общей закономерностью является увеличение поглощения света в видимом диапазоне с уменьшением размеров алмазных кристаллитов.

Зависимость длины термодиффузии от частоты модуляции света и коэффициента теплопроводности позволила оценить величину этого коэффициента для поликристаллических пленок. Оказалось, что их теплопроводящие свойства значительно хуже аналогичных для монокристаллических алмазов.

В заключение авторы хотели бы выразить свою благодарность С.М. Пименову и А.А. Смолину (ИОФАН, г. Москва) за предоставление образцов алмазных поликристаллических пленок, выращенных с использованием высокочастотного разряда (установка фирмы ASTEX). А.Н.О. также благодарит Международный фонд Мацумаэ (Япония) за предоставление стипендии, благодаря которой стало возможным проведение описанных исследований.

## Список литературы

- [1] Synthetic Diamond Emerging CVD Science and Technology / Ed. K.E. Spear, J.P. Dismukes, J. Wiley&Sons, Inc. (1994).
- [2] Алмаз в электронной технике. Сб. статей / Под ред. В.Б. Кваскова. Энергоатомиздат, М. (1990).
- [3] A. Rosencwaig. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. J. Wiley&Sons (1980).
- [4] A. Rosencwaig, A. Gersho. J. Appl. Phys. **47**, 64 (1976).
- [5] A. Rosencwaig, A. Gersho. Science **190**, 556 (1975).
- [6] V.L. Kuznetsov, M.N. Aleksandrov, I.V. Zagoruiko, A.L. Chuvilin, E.M. Moroz, V.N. Kolomiichuk, V.A. Likhoborov, P.M. Brylyakov, G.V. Sakovitch. Carbon **29**, 665 (1991).
- [7] Q. Ouyang, K. Okado. Appl. Surf. Sci. **78**, 309 (1994).
- [8] A.N. Obratsov, M.A. Timofeyev, M.B. Guseva, V.G. Babaev, Z.Kh. Valiullova, V.M. Babina. Diamond and Related Materials **4**, 968 (1995).
- [9] M. Nesladek, M. Vanecek, L.M. Stals. Phys. Stat. Sol. (a) **154**, 283 (1996).
- [10] H. Tokumoto, M. Tokumoto, T. Ishiguro. J. Phys. Soc. Jap. **50**, 602 (1981).
- [11] D.S. Knight, W.B. White. J. Mater. Res. **4**, 385 (1989).
- [12] В.П. Варнин. Тр. I Междунар. сем. по алмазным пленкам. Улан-Удэ (1991). С. 70.
- [13] H.P. Phillip, E.A. Taft. Phys. Rev. **127**, 159 (1962).
- [14] R. Tilgner. Appl. Opt. **20**, 3780 (1981).