

Оптические свойства слоев нанодIAMAZOV

© А.Е. Алексеевский, В.Ю. Осипов, А.Я. Вуль, Б.Я. Бер, А.Б. Смирнов,
В.Г. Мелехин, G.J. Adriaenssens*, K. Iakoubovskii*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Catholic University of Leuven, B-3001 Heverlee-Leuven, Belgium

(Поступила в Редакцию 18 мая 2000 г.)

Исследовались тонкие слои ультрадисперсного алмаза (УДА), осажденные из водной суспензии, методами оптической и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии. Эффективная ширина запрещенной зоны, определенная по критерию 10^4 cm^{-1} , для УДА с озонной очисткой составляет 3.5 eV. Широкая бесструктурная полоса фотолюминесценции (380–520 nm) связана с процессом излучательной рекомбинации, идущим через систему непрерывно распределенных энергетических уровней в запрещенной зоне алмазного нанокластера. Оптическое поглощение материала в области 250–1000 nm вызвано поглощением на разупорядоченной поверхности нанокластера, содержащей трехкоординированный углерод. На поверхности кластеров УДА, прошедших кислотную очистку, адсорбированы азотно-кислородные комплексы в виде нитрат-ионов NO_3^- . Отжиг в атмосфере водорода приводит к десорбции нитрат-ионов с поверхности кластеров. Детально изучена эволюция линий кислорода и азота ($\text{O}1s$ и $\text{N}1s$) на РФЭС спектрах при отжиге слоя УДА.

Работа была поддержана Российской исследовательской программой "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Пленка-2"), грантом NATO Linkage Grant NTECH LG N 973290 и частично Государственной программой "Физика твердотельных наноструктур" (грант № 99-3014).

Структура и фазовые переходы в кластерах ультрадисперсного алмаза (УДА) интенсивно исследуются в последние три–четыре года [1–4]. Однако изучению комплексов, адсорбированных на поверхности таких кластеров, уделялось до последнего времени мало внимания. В то же время большая величина удельной поверхности в УДА, как и в других ультрадисперсных материалах (сотни квадратных метров на грамм), требует исследования этого вопроса. По-видимому, одним из первых исследований, касающихся анализа атомных комплексов на поверхности кластеров УДА, являются изучение процессов адсорбции и десорбции молекул воды на поверхности кластеров УДА при отжигах в различных атмосферах методом инфракрасной спектроскопии [5] и детектирование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) кислорода и азота в слоях УДА, осажденных на кремниевых подложках с помощью электрофореза [6].

Данная работа предпринята для развития представлений об оптических свойствах слоев УДА как модельного вещества с характерными размерами кластеров около 50 Å, в котором могут проявляться различные квантово-размерные эффекты [7].

В качестве методов исследования использовались спектроскопия видимого и инфракрасного диапазонов, фотолюминесценция, спектроскопия комбинационного рассеяния света и РФЭС. Последний метод, кроме уже отмеченной работы [6], широко используется для изучения эволюции и реконструкции поверхностей монокристаллического алмаза и CVD алмазных пленок, а также процессов адсорбции и десорбции атомов с этих поверхностей [8,9].

1. Образцы и методика эксперимента

Исследовались слои УДА, осажденные из водной суспензии. Исходным продуктом для получения суспензии являлся углерод, полученный методом детонационного синтеза из смеси тринитротолуол-гексаген 60/40 [10]. Для приготовления слоев УДА использовались суспензии УДА двух типов: в первом из них выделение ультрадисперсного алмаза производилось путем удаления неалмазной фазы азотной кислотой при повышенной температуре (200–230° C), во втором — с помощью обработки в атмосфере озона [11]. Как известно [11], при озонной обработке степень очистки поверхности алмазного нанокластера от аморфного углерода (sp^2 фазы) выше. Полученная после кислотной очистки масса представляла собой суспензию ультрадисперсного алмаза в 30–40-процентной водной азотной кислоте с концентрацией УДА около 3 вес.%. Время оседания суспензии составляло несколько часов, при этом выделялась граница между осветленным и загущенным слоями. Дальнейший процесс получения водной суспензии, используемой при исследованиях, состоял в многократном разбавлении дистиллированной водой, перемешивании и удалении загущенного слоя. В обоих случаях, при выделении алмазной фракции азотной кислотой или очисткой озоном, на конечном этапе разбавления концентрация УДА в воде составляла 0.04 вес.%, время оседания суспензии — не менее 20 суток.

Как известно, кластеры УДА, как и других ультрадисперсных материалов, объединяются в агрегаты. В УДА, который использовался для изготовления суспензии, размер кластеров составлял около 45 Å. Средний диаметр агрегатов в суспензии, определенный по седиментацион-

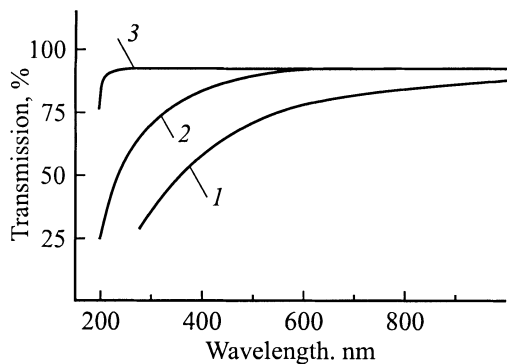


Рис. 1. Спектры пропускания при $T = 300$ К двух слоев УДА, отличающихся методом очистки. 1 — кислотная очистка, толщина слоя — 1870 ± 60 Å; 2 — озонная очистка, толщина слоя — 1890 ± 100 Å; 3 — спектр пропускания кварцевой подложки.

ным характеристикам в стоксовом приближении, составлял около 410 Å.

Слои изготавливались путем осаждения агрегатов УДА из водной суспензии на подложки из кварца, кремния, CaF_2 или BaF_2 методом выпаривания воды [12]. Толщины слоев, определенные эллипсометрическим методом на длине волны $\lambda = 632.8$ nm, составляли от 1200 до 3500 Å.

Для удаления с поверхности кластеров летучих адсорбированных компонент и пассивации поверхностных электронных состояний слои отжигались в атмосфере водорода при температурах 450 – 820 °С.

Химический состав образцов исследовался методом РФЭС на электронном спектрометре РНІ 5500, снабженным полусферическим энергоанализатором. Спектры фотоэмиссии возбуждались монохроматизованным AlK_α (1486.5 eV) излучением. Исследовались области фотоэлектронных пиков углерода $\text{C}1s$, азота $\text{N}1s$ и кислорода $\text{O}1s$. Зарядка образцов подавлялась при помощи облучения пучком электронов низкой энергии. Разложение фотоэлектронных пиков на отдельные составляющие осуществлялось после вычитания фона по алгоритму Ширли с последующей аппроксимацией формы пиков гауссианом. Элементный состав образцов оценивался по относительным площадям пиков после вычитания фона с помощью факторов элементной чувствительности, приведенных в [13].

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания двух слоев УДА, практически не отличающихся по толщине, но изготовленных из суспензий разных методов очистки. Видно, что в случае озонной очистки слой УДА является практически прозрачным в диапазоне 600 – 1000 nm в отличие от слоя УДА с кислотным методом очистки. Эффективная ширина запрещенной зоны, определенная по энергии, при которой коэффициент поглощения принимает значение 10^4 cm^{-1} [12,14], составляет для УДА с озонной очисткой 3.5 eV, что существенно меньше ширины запрещенной зоны монокристаллического алмаза

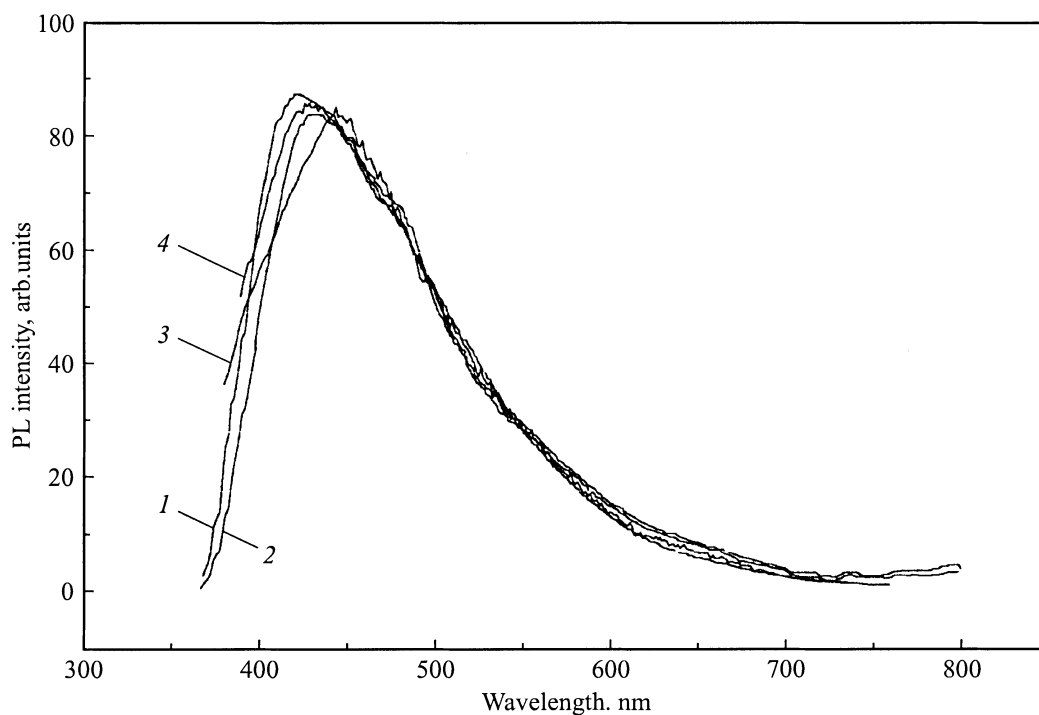


Рис. 2. Спектры люминесценции слоев УДА на кварце при $T = 300$ К. 1, 2 — озонная очистка; 3, 4 — кислотная очистка. Длина волны возбуждающего излучения: 1, 2 — 210 nm; 3, 4 — 254 nm.

$E_g = 5.5 \text{ eV}$. Это не представляется удивительным, поскольку присутствие даже малой доли атомов углерода с sp^2 -гибридованными связями может существенно уменьшать значение E_g . В [14], например, сообщается, что четырехкоординированный аморфный углерод ($ta-C$), в котором 85% атомов образуют sp^3 -связи и 15% атомов — sp^2 -связи, имеет ширину запрещенной зоны E_g около 2.4 eV и уменьшение доли sp^2 -связей приводит к увеличению E_g . В то же время определенная нами величина E_g хорошо согласуется с результатами работы [15], в которой определенная методом спектроскопии электронных потерь (EELS) величина E_g в нанокристаллическом алмазе составила 3.3 eV.

Согласно предложенной нами ранее модели, кластер УДА состоит из кристаллического алмазного ядра диаметром 45 Å с sp^3 координацией связей, окруженного слоем аморфного углерода с sp^2 координацией связей [3,11,16]. Спектральные зависимости оптического поглощения слоев УДА не противоречат этой модели, и можно считать, что оптическое поглощение материала в области 250–1000 nm вызвано присутствием sp^2 фазы [12]. Меньшая доля sp^2 -гибридованных связей в УДА с озонным методом очистки определяет большую оптическую прозрачность слоев.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) слоев УДА представлены на рис. 2. Длина волны возбуждающего излучения составляла 210–254 nm. Спектры практически идентичны для обоих типов слоев и представляют собой широкую зону "синего" свечения с максимумом в области 450 nm и шириной на полувысоте около 130 nm. Можно полагать, что эта бесструктурная полоса ФЛ связана с процессом излучательной рекомбинации, идущим через систему непрерывно распределенных энергетических уровней в запрещенной зоне алмазных нанокластеров. Обоснованность такого предположения подтверждается результатами [17,18], согласно которым структурная разупорядоченность поверхности наноалмаза, наличие углерода в трехкоординированном состоянии и оборванных связей на поверхности нанокластера обуславливают высокую плотность поверхностных состояний в запрещенной зоне алмаза. На особенности в плотности состояний внутри запрещенной зоны нанокристаллического алмаза, связанные с разупорядоченным слоем углерода, окружающим кристаллическое ядро алмазного нанокластера, указывалось и в [15]. Отметим, что широкая полоса со слабо выраженной структурой в спектре ФЛ наноалмазов наблюдалась ранее в [19] в диапазоне длин волн 380–550 nm. В [19] авторы, однако, интерпретировали природу наблюдаемой полосы ФЛ путем сопоставления с соответствующими собственными дефектами монокристаллического алмаза, вносящими вклад в бесструктурную ФЛ в том же спектральном диапазоне.

Как видно из рис. 3, в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) слоя УДА, кроме узкой полосы при 1324 cm^{-1} , связанной с кристаллической алмазной фазой, наблюдаются широкие полосы при 1240

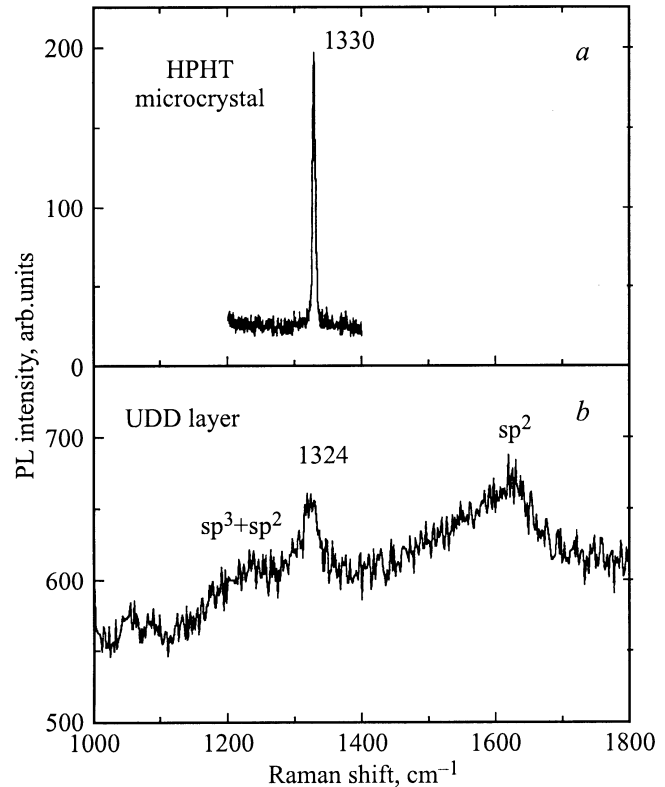


Рис. 3. Спектры КРС слоя УДА (кислотный метод очистки) толщиной 3000 Å на кремнии (b) и микрокристаллического HPNT-алмаза (a). Возбуждающее излучение — линия 488 nm аргонового лазера. Мощность излучения — 25 mW. На рис. (a) (верхняя часть) хорошо видна показанная для сравнения δ -образная линия КРС микрокристаллического HPNT-алмаза при 1330 cm^{-1} . Средний размер зерна HPNT-алмаза около 200 μm .

и 1600 cm^{-1} , обусловленные максимумами в фоновой плотности состояний sp^2 -координированного углерода [20]. Как известно, смещение положения максимума в спектре КРС обусловлено эффектом фоновой конфайнмента в образцах нанометровых размеров [2,3,21]. В данном случае величина смещения δ составляет 6 cm^{-1} , в то время как в порошках УДА, используемых для получения суспензии, она достигала 10 cm^{-1} [3].

Используя расчетные данные [3], полученные в рамках модели фоновой конфайнмента в предположении о сферической форме кластера УДА, можно оценить средний размер алмазных нанокристаллов. При $\delta = 6 \text{ cm}^{-1}$ размер нанокристаллов составляет 50 Å. Как видно из рис. 3, b, линия КРС, соответствующая алмазной фазе, сильно зашумлена и имеет ширину около 30 cm^{-1} . Последние два обстоятельства приводят к погрешности $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ в определении величины смещения δ и соответственно к погрешности $\pm 4 \text{ Å}$ в определении размера нанокристаллов.

Результаты измерений методом РФЭС показывают, что образцы, не подвергавшиеся отжигу, содержат 70% ат. углерода, 8% ат. азота и 22% ат. кислорода. В свя-

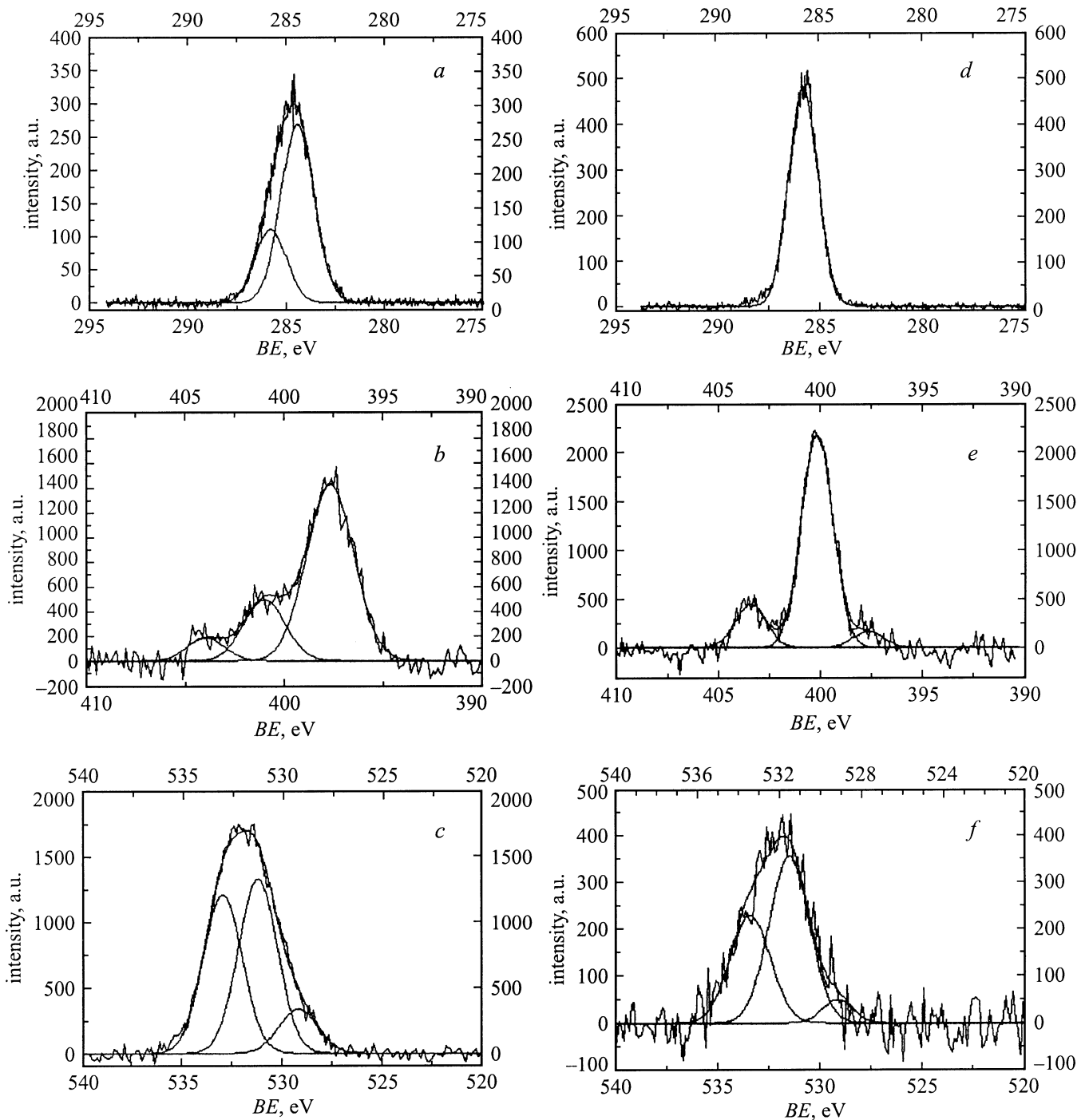


Рис. 4. Спектры РФЭС слоев УДА (кислотный метод очистки) толщиной $d \cong 3000 \text{ \AA}$ на кремнии. *a, b, c* — до отжига; *d, e, f* — после отжига в атмосфере водорода при температуре 810°C . Спектры фотоэмиссии: *a, d* — углерод C1s; *b, e* — азот N1s; *c, f* — кислород O1s.

зи с тем, что образцы представляют собой дисперсную структуру, гранулы которой имеют химический состав неоднородный по толщине, количественный анализ носит оценочный характер. В этих образцах углерод находится в двух различных химических состояниях: как в sp^2 -гибризованном с энергией связи (BE) 284.4 eV, так и в sp^3 -гибризованном с энергией связи 285.8 eV (рис. 4, *a*). Относительно большая интенсивность пи-

ка C1s, отвечающая sp^2 -гибризованному углероду, может быть связана с упомянутой ранее структурой углеродного кластера, содержащего внешнюю оболочку из sp^2 -гибризованного углерода. Сложная форма пика N1s азота (рис. 4, *b*) также указывает на то, что в образце присутствуют атомы азота, находящиеся в различном химическом окружении. Литературные данные об энергиях связи уровня N1s в соединениях с углеродом и

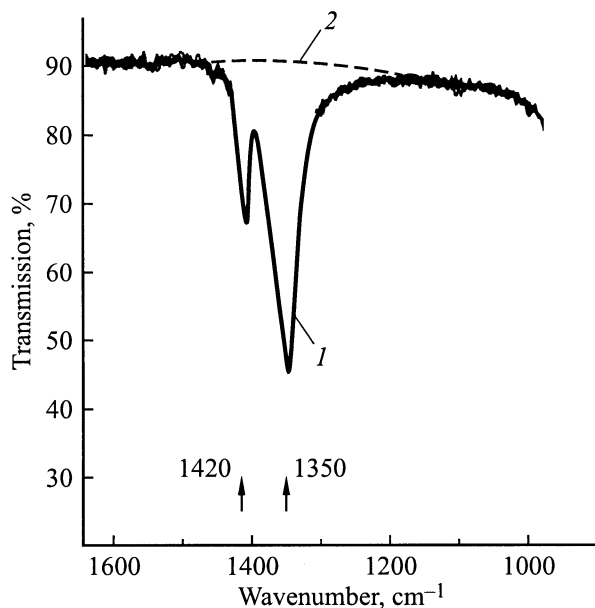


Рис. 5. Фрагмент спектра ИК пропускания слоя УДА на подложке из BaF_2 в диапазоне $1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (кривая 1). Метод очистки УДА — кислотный. Толщина слоя — 2200 \AA . Кривая 2 — спектр пропускания подложки BaF_2 в том же спектральном диапазоне. Температура — 300 K .

кислородом в зависимости от типа химических связей достаточно противоречивы (см., например, [22,23]). Однако можно предположить, что в образце присутствуют связи $\text{N-C}(sp^3)$ (397.6 eV), связи $\text{N-C}(sp^2)$ (400.1 eV) и связи N-O (404.0 eV). Фотоэмиссионный пик $\text{O}1s$ представляет собой триплет (рис. 4, *c*), наиболее интенсивные составляющие которого с энергиями связи 531.7 и 533.4 eV , по-видимому, отвечают различным типам связей кислород–углерод.

Элементный состав образцов, подвергнутых отжигу в атмосфере водорода при температуре 810°C в течение 1 часа, может быть оценен как 87% ат. углерода, 7% ат. азота и 6% ат. кислорода. При этом практически все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии с энергией связи $\text{C}1s$ уровня, равной 285.8 eV (рис. 4, *d*). Триплет пика $\text{N}1s$ (рис. 4, *e*) вновь указывает на наличие в образце атомов азота со связями $\text{N-C}(sp^3)$ (397.6 eV), $\text{N-C}(sp^2)$ (400.1 eV) и N-O (403.4 eV), причем по сравнению с образцами до отжига интенсивность пика $\text{N-C}(sp^3)$ (397.6 eV) уменьшилась, а интенсивность пика $\text{N-C}(sp^2)$ (400.1 eV) увеличилась. Триплет пика $\text{O}1s$ (рис. 4, *f*) аналогичен триплету $\text{O}1s$, наблюдающемуся в образце до отжига, и содержит пики с энергиями связи 531.5 и 533.4 eV .

Отметим, что если до отжига отношение количества кислорода к количеству азота составляет около $\text{O/N} = 22/8 \approx 3$, то после отжига это отношение уменьшается до $\text{O/N} = 6/7 \approx 1$. Суммарное количество азота и кислорода в материале слоя падает при этом с 30 до 13 ат.%. Последний факт означает, что в результате отжига произошла десорбция азотно-кислородных групп

с поверхности алмазных нанокластеров. При интерпретации данных РФЭС необходимо учитывать, что азот является одним из компонентов детонирующих взрывчатых веществ, поэтому во внутренних областях образующихся частиц УДА содержание азота может быть велико [6].

Приведенные выше данные можно объяснить, предположив, что на поверхности кластеров УДА, не подвергшихся отжигу, азотно-кислородные комплексы адсорбированы в виде нитрат-ионов NO_3^- . В пользу этого говорит следующее. В водной суспензии УДА в ряде случаев имеется небольшое количество нитрат-ионов NO_3^- , остающихся после очистки продукта детонации в водной азотной кислоте и последующей отмывке в дистиллированной воде. В суспензии часть нитрат-ионов уже адсорбирована на поверхности агрегатов УДА.

На спектрах ИК пропускания слоев УДА с кислотным методом очистки, осажденных на подложки из BaF_2 , в ряде случаев до отжига наблюдалась полоса сильного поглощения с двумя максимумами при 1350 и 1420 cm^{-1} (рис. 5). Абсолютная величина коэффициента поглощения в этой области превышала $5 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$. Объяснение столь сильного поглощения может быть, на наш взгляд, следующим. В процессе осаждения слоя УДА в результате взаимодействия остаточного количества содержащейся в суспензии азотной кислоты с материалом подложки образуется соль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, поскольку наблюдаемые особенности в спектре ИК пропускания слоя при $1300\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ полностью соответствуют особенностям спектра пропускания соли $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в том же спектральном диапазоне [24]. После отжига в течение 1 часа в атмосфере водорода при температуре 600°C специфическое поглощение в этой области полностью исчезало, что естественно при разложении нитрата бария и десорбции летучих компонент.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии вместе с результатами РФЭС измерений подтверждают наличие в суспензии УДА, используемой для приготовления слоев, агрегатов УДА с адсорбированными нитрат-ионами.

Авторы благодарят С.Г. Ястребова и М.В. Байдакову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] V.L. Kuznetsov, I.L. Zilberberg, Yu.V. Butenko, A.L. Chuvilin, B. Segall. *J. Appl. Phys.* **86**, 2, 863 (1999).
- [2] Jian Chen, S.Z. Deng, Jun Chen, Z.X. Yu, N.S. Xu. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 24, 3651 (1999).
- [3] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. *ФТТ* **39**, 6, 1125 (1997).
- [4] А.Е. Aleksenskii, M.V. Baidakova, V.Yu. Davydov, V.Yu. Osipov, V.I. Siklitskii, S.P. Vul', A.Ya. Vul'. *Proc. of the fifth international symposium on diamond materials* / Ed. by J.L. Davidson, W.D. Brown, A. Gicquel, B.V. Spitsyn, J.C. Angus. *Proc. vol. 97–32 Dielectric science and technology, electronics, and high temperature materials division*. P. 58–69. The Electrochemical Society, Inc. Pennington, NJ, USA.
- [5] Shengfu Ji, Tianlai Jiang, Kang Xu, Shuben Li. *Appl. Surf. Science.* **133**, 231 (1998).

- [6] E. Maillard-Schaller, O.M. Kuettel, L. Diederich, L. Schlapbach, V.V. Zhirnov, P.I. Belobrov. *Diamond and Related Materials* **8**, 805 (1999).
- [7] Y.K. Chang, H.H. Hsieh, W.P. Pong, M.-H. Tsai, F.Z. Chien, P.K. Tseng, L.C. Chen, T.Y. Wang, K.H. Chen, D.M. Bhusari, J.R. Yang, S.T. Lin. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 26, 5377 (1999).
- [8] Tzu-Chi Kuo, R.L. McCreery, G.M. Swain. *Electrochemical and Solid-State Lett.* **2**, 6, 288 (1999).
- [9] G. Francz, P. Kania, G. Gantner, H. Stupp, P. Oelhafen. *Phys. Stat. Sol. (a)* **154**, 91 (1996).
- [10] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. *ДАН СССР* **302**, 611 (1988).
- [11] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий. *ФТТ* **41**, 4, 740 (1999).
- [12] А.Е. Алексенский, В.Ю. Осипов, Н.А. Крюков, В.К. Адамчук, М.И. Абаев, С.П. Вуль, А.Я. Вуль. *Письма в ЖТФ* **23**, 22, 35 (1997).
- [13] J.E. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data.* Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division (1992).
- [14] Y. Lifshitz. *Diamond and Related Materials* **8**, 1659 (1999).
- [15] H. Hirai, M. Terauchi, M. Tanaka, K. Kondo. *Diamond and Related Materials* **8**, 1703 (1999).
- [16] М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий, Н.Н. Фалеев. **40**, 4, 776 (1998).
- [17] P. Koblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter. *J. Mater. Res.* **13**, 8, 2077 (1998).
- [18] P. Koblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter. *MRS bulletin* **9**, 36 (1998).
- [19] М.Е. Компан, Е.И. Теруков, С.К. Гордеев, С.Г. Жуков, Ю.А. Николаев. *ФТТ* **39**, 12, 2156 (1997).
- [20] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus. *Phys. Rev.* **B26**, 4514 (1982).
- [21] M.J. Lipp, V.G. Baonza, W.J. Evans, H.E. Lorenzana. *Phys. Rev.* **B56**, 10, 5978 (1997-II).
- [22] T. Thorigen, G. Lippold, V. Riede, M. Lorenz, K.J. Koivuassari, D. Lorenz, S. Mosch, P. Grau, R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan. *Thin Solid Films* **348**, 103 (1999).
- [23] E. D'Anna, M.L. De Giorgi, A. Luches, M. Martino, A. Perrone, A. Zocco. *Thin Solid Films* **347**, 72 (1999).
- [24] K. Nakamoto. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds.* Wiley & Sons (1963). P. 94.