

УДК 549.211:548.4:535.372

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

А.Н. Образцов, Т. Изуми<sup>\*)</sup>, Х. Окуши<sup>\*\*)</sup>, Х. Ватанабе<sup>\*\*)</sup>, И.Ю. Павловский*(кафедра физики полимеров и кристаллов)*

Представлены результаты исследования алмазных поликристаллических пленок, алмазных синтетических порошков и монокристаллов. С помощью метода фотоакустической спектроскопии обнаружено, что в оптических спектрах поглощения всех трех исследованных типов алмазных материалов присутствует полоса, соответствующая межзонному поглощению для квантов с энергией более 5,5 эВ. Для монокристаллических образцов обнаружена полоса поглощения, обусловленная примесями азота, а для поликристаллических пленок и порошков – широкая полоса, связанная со структурными дефектами. Особенностью спектров пленок и порошков было сильное рассеяние света в ультрафиолетовой области (250–300 нм), эффективность которого увеличивалась с уменьшением размеров кристаллитов от ~100 до ~1 мкм. Дальнейшее уменьшение размеров алмазных частиц (до 0,25 мкм и менее) снижало долю рассеянного света из-за изменения огранки частиц и их коалесценции.

В связи с разработкой новых технологий выращивания алмазных пленок методом газофазной химической реакции (chemical vapor deposition - CVD) появилась перспектива более широкого практического использования уникальных свойств алмаза в науке и технике [1–3]. Как правило, алмазные CVD-пленки имеют поликристаллическую структуру. Можно ожидать, что некоторые особенности свойств поликристаллических пленок аналогичны свойствам алмазных порошков, и сравнительное их исследование было бы полезным для установления общих закономерностей и различий их свойств.

В данной работе исследовались стандартные (синтезированные при высоких температурах и давлении) порошки типа АСМ с размерами кристаллитов в интервалах 125–100, 60–40, 28–20, 20–14, 7–5, 5–3, 2–1, 1–0 мкм (производство НПО “БАРС”, г. Александров, Россия) и порошок типа IRM с зерном менее 0,25 мкм (производство Asahi Diamond Corp., Япония). Алмазные пленки были выращены методом CVD в плазме разряда постоянного тока на подложках из полированного кремния. Температура подложки была ~900°C, давление газовой смеси, состоявшей из метана и водорода, ~8 кПа, концентрация метана ~2%. Толщина пленок определялась длительностью процесса роста и составляла около 10 и 50 мкм для 1 и 6 часов соответственно. Кроме порошков и поликристаллических пленок были исследованы монокристаллы синтетического алмаза с размерами 4×4×0,3 мм. Кристаллы имели зеркально полированные поверхности с ориентацией (100) и характерный золотистый оттенок, обусловленный примесью азота.

Спектральную зависимость оптического поглощения определяли с помощью фотоакустической

(ФА) спектроскопии, обладающей высокой эффективностью именно при исследовании порошкообразных материалов и пленок с шероховатой поверхностью, для которых применение стандартных методов затруднено из-за диффузного рассеяния света [4,5]. ФА-спектры были измерены на модифицированном спектрометре фирмы Princeton Applied Research Corporation (Model 6001) (в качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощностью 1 кВт с решеточным монохроматором). Спектральная ширина щелей монохроматора составляла 4 нм в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазонах и 32 нм в инфракрасном (ИК) диапазоне света. Двойная нормировка спектральных зависимостей амплитуды ФА-сигнала – на спектр углеродной сажи (carbon black standard) 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. Часть измерений была выполнена с использованием сфокусированного излучения дейтериевой лампы мощностью 150 Вт. В обеих случаях интенсивность падающего на образец пучка света была модулирована механическим прерывателем с частотой в диапазоне от 20 до 3000 Гц. Герметичная ФА-ячейка была заполнена воздухом при нормальном давлении, измерения проводились при комнатной температуре.

Методы оптической и электронной сканирующей микроскопии показали, что поликристаллические пленки состояли из хаотично расположенных кристаллитов с характерной алмазной огранкой [1,2] и размерами около 5 и 10 мкм соответственно для пленок толщиной 10 и 50 мкм. При наблюдении в оптический микроскоп “на просвет” было видно, что алмазные кристаллиты с размерами до 1 мкм хорошо пропускают видимый свет, не изме-

<sup>\*)</sup> Университет Токай, Китаканама, Канагава, Япония.

<sup>\*\*)</sup> Электротехническая Лаборатория, Цукуба, Ибараки, Япония.

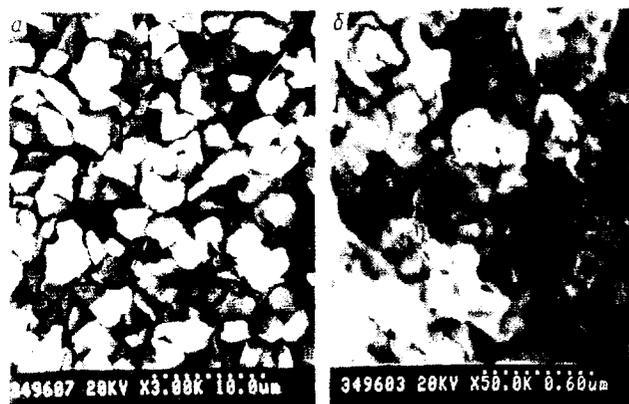


Рис. 1. Микрофотографии алмазных порошков типа АСМ 2/1 (а) и IRM 0.25/0 (б), полученные с помощью растрового электронного микроскопа

няя заметным образом его окраску. При освещении сверху (со стороны объектива) оказалось, что геометрически неправильные кристаллиты имели плоские грани, зеркально отражающие падающий свет (рис. 1, а). Электронная микроскопия порошков типа IRM показала, что для алмазных кристаллитов с размером менее 0,25 мкм более характерной является форма поверхности, которая уже не может быть представлена в виде нескольких достаточно протяженных плоских и зеркально гладких участков. Разрешение оптического микроскопа было недостаточным, чтобы определить форму таких мелких кристаллитов. И “на отражение” и “на просвет” они выглядели как диффузно рассеивающие свет частицы.

Микрофотография на рис. 1, а демонстрирует и другую характерную особенность алмазных порошков с размером кристаллитов более 1 мкм: значительные по объему пустоты из-за неплотного соприкосновения частиц. Для более мелкозернистых порошков (IRM) наблюдалась самопроизвольная коалесценция частиц (рис. 1, б).

Рассмотрение данных ФА-спектроскопии начнем с монокристаллов алмаза. Основной вклад в амплитуду акустической волны, возникающей в контактирующем с образцом газе, дает тепло, выделяемое за счет поглощения света в слое в пределах длины термодиффузии  $\mu = [2k/(\rho C \omega)]^{1/2}$  (где  $k$  – теплопроводность,  $\rho$  – плотность и  $C$  – удельная теплоемкость исследуемого материала,  $\omega$  – частота модуляции света) [4]. С учетом высокой теплопроводности алмаза ( $\sim 20$  Вт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) [2,3]) величина  $\mu$  должна быть значительно больше толщины использованных монокристаллов во всем доступном нам диапазоне частот (20–3000 Гц). В таких условиях амплитуда ФА-сигнала будет определяться материалом, из которого изготовлена измерительная ячейка (нержавеющая сталь). Однако если поместить в ячейку несколько кристаллов, один на другой, то теплопроводность такой “стопы” алмазных пластин будет достаточно низкой, что позволит зарегистрировать ФА-спектр. В нашем случае оказалось достаточно разместить в ячейке два кристалла. Спект-

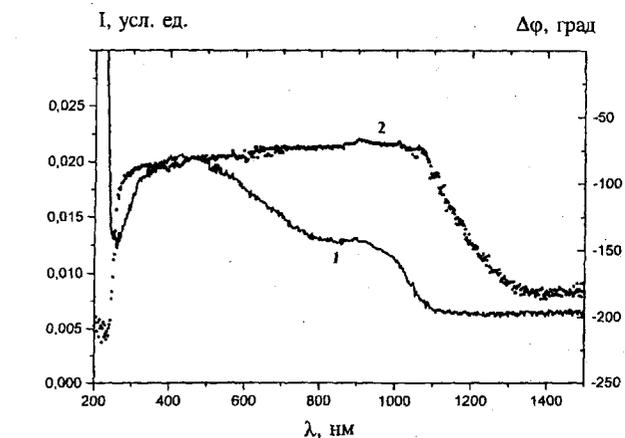
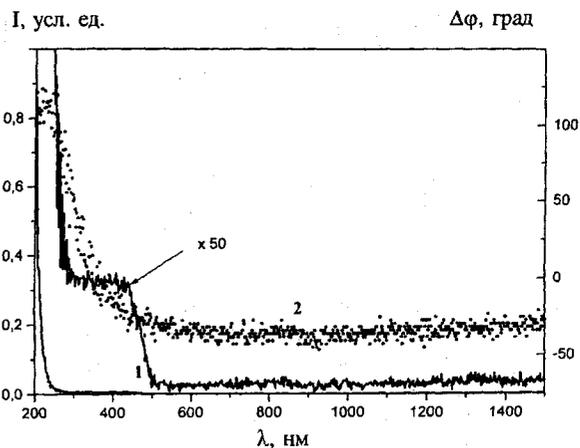


Рис. 2. Зависимость амплитуды  $I$  (сплошные кривые 1 в обычном масштабе и с увеличением в 50 раз) и фазы  $\Delta\phi$  (точки, кривые 2) фотоакустического сигнала от длины волны света  $\lambda$  для монокристалла синтетического алмаза (а) и для поликристаллической алмазной пленки на кремниевой подложке (б)

ральные зависимости для амплитуды и фазы ФА-сигнала представлены на рис. 2, а (кривые 1 и 2 соответственно). Форма амплитудного спектра аналогична спектрам поглощения для алмазов типа Ib: рост амплитуды ФА-сигнала на УФ-участке спектра соответствует краю фундаментального поглощения около 250 нм, а полоса с длиноволновым краем около 500 нм обусловлена, очевидно, поглощением на азотных центрах [2,6].

На рис. 2, б показаны ФА-спектры тонкой (10 мкм) алмазной пленки на кремниевой подложке. Отмечаются увеличение амплитуды ФА-сигнала и изменение его фазы для квантов с энергией больше ширины запрещенной зоны алмаза 5,5 эВ ( $\sim 250$  нм). Заметное поглощение регистрируется и в видимом диапазоне света, где спектральная зависимость амплитуды ФА-сигнала аналогична спектрам поглощения монокристаллов алмаза с различными структурными дефектами, создаваемыми при электронном или нейтронном облучении [2,6]. Кроме этого в амплитудной зависимости на рис. 2, б присутствуют особенности, не характерные для монокристаллических образцов, в частности “провал” в

диапазоне 250–350 нм. Аналогичное поведение обнаруживали спектры фотопроводимости алмазных поликристаллических CVD-пленок [7,8].

Фазовый спектр (кривая 2 на рис. 2, б) в видимом диапазоне имеет характер монотонной зависимости. Такое различие амплитуды и фазы ФА-сигнала связано, очевидно, с тем, что амплитуда определяется абсолютной величиной энергии светового пучка, поглощенной в образце, а фаза отражает пространственное распределение выделенного тепла и зависит от соотношения между длиной термодиффузии ( $\mu$ ), глубиной поглощения света и толщиной образца [4]. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют об уменьшении доли энергии света, поглощенной в пленке в относительно узком участке УФ-диапазона, без заметного изменения глубины поглощения света (толщина образца и длина термодиффузии остаются неизменными). Это может иметь место при увеличении диффузного рассеяния или зеркального отражения света в этой же спектральной области [9].

Эффективность диффузного рассеяния на шероховатой поверхности увеличивается с уменьшением длины волны света ( $\lambda$ ) по закону  $\lambda^{-4}$  [10]. Коэффициент зеркального отражения для алмаза увеличивается при уменьшении  $\lambda$  в этой же спектральной области [6,11]. Таким образом, действие этих двух факторов (рассеяние и отражение) может приводить к уменьшению доли света, поглощаемого в образце в УФ-области.

Другой характерной особенностью поликристаллических пленок было резкое уменьшение ФА-сигнала в ИК-диапазоне, начиная с длины волны света  $\sim 1000$  нм, соответствующей энергии квантов, близкой к ширине запрещенной зоны кремния ( $\sim 1,1$  эВ). Естественно предположить, что данная спектральная особенность обусловлена не алмазной пленкой, а кремниевой подложкой. Действительно, как уже указывалось, из-за высокой теплопроводности длина термодиффузии в алмазе (в том числе и в поликристаллических пленках), так же как и длина поглощения света в ИК-диапазоне, должна превышать толщину пленки, соответственно ФА-сигнал будет зависеть от свойств как пленки, так и подложки. При увеличении частоты модуляции света влияние подложки на форму ФА-спектров должно уменьшаться из-за уменьшения длины термодиффузии ( $\mu$ ). Однако в соответствии с теорией ФА-эффекта одновременно будет уменьшаться и амплитуда сигнала [4,5]. ФА-сигнал в видимой и ИК-областях для монокристаллов и поликристаллических пленок превышал амплитуду шумового сигнала для частоты модуляции до 200 Гц (в УФ-области – до 700 Гц). Все рассмотренные выше спектры (рис. 2) были зарегистрированы на оптимальной частоте 90 Гц.

В отличие от монокристаллов и поликристаллических пленок образцы алмазных порошков могут иметь толщину, превышающую длину термодиффузии даже при относительно низких частотах модуляции. Увеличивается отношение сигнал/шум и в

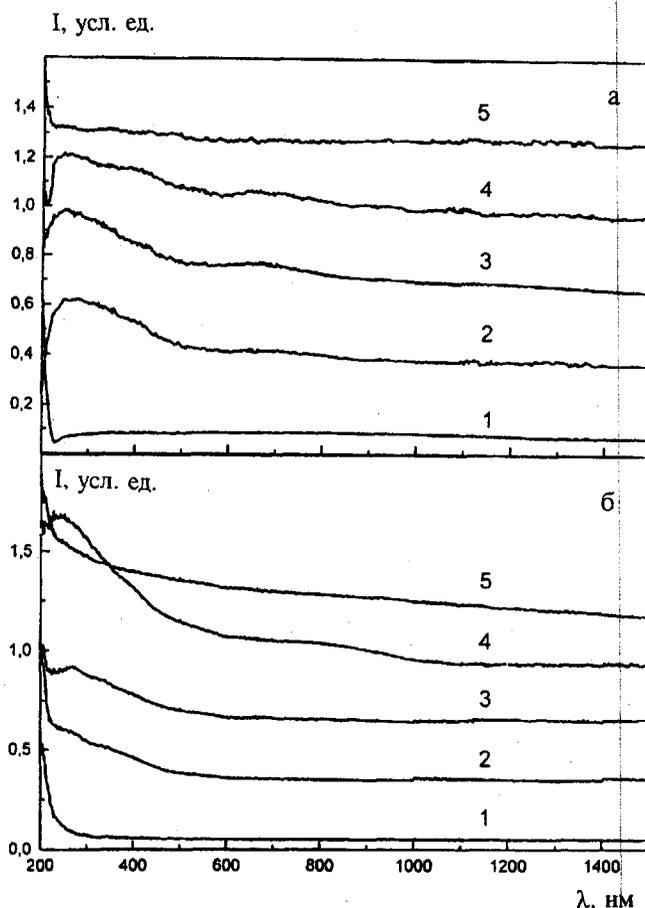


Рис. 3. Спектральные зависимости амплитуды фотоакустического сигнала  $I$  для различных алмазных порошков (АСМ 125/100 – 1, АСМ 7/5 – 2, АСМ 5/3 – 3, АСМ 1/0 – 4, ИРМ 0.25/0 – 5), измеренные при частоте модуляции света 90 (а) и 1350 Гц (б)

высокочастотном диапазоне. Типичные спектры, зарегистрированные при частотах модуляции света 90 и 1350 Гц, показаны на рис. 3. При частоте модуляции света 90 Гц форма спектральных зависимостей амплитуды ФА-сигнала для крупнозернистых порошков типа АСМ (до 1 мкм) аналогична спектрам поликристаллических пленок. С уменьшением размеров кристаллитов увеличивается глубина “провала” в УФ-области, а также наблюдается возрастание ФА-сигнала в видимой области, свидетельствующее о росте поглощения, обусловленного структурными дефектами алмаза [2,6]. При частоте модуляции 1350 Гц (рис. 3, б) УФ-“провал” наблюдался только в спектрах порошков с размером кристаллитов менее 5 мкм, что можно объяснить уменьшением длины термодиффузии. Соответственно уменьшается количество граней, через которые распространяется свет, а значит, и доля зеркально отраженного и диффузно рассеянного на этих гранях света. Наиболее заметна такая зависимость ФА-спектров от частоты модуляции для крупнозернистых порошков.

В спектрах порошков типа ИРМ (размер частиц 0,25 мкм) (кривые 3 на рис. 3, а,б) широкая полоса поглощения в видимой области спектра практически отсутствовала, что, очевидно, связано со спецификой технологии синтеза и очистки этого материала-

ла. Другим заметным отличием было отсутствие УФ-“провала” в ходе спектральных зависимостей. По-видимому, столь мелкие частицы вследствие коалесценции образуют плотную структуру с незначительной шероховатостью поверхности, что вместе с отсутствием зеркально отражающих граней приводит к уменьшению соответствующих потерь света. Это подтверждается тем, что форма спектральных кривых для этого типа порошка слабо изменялась с частотой (см. рис. 3).

Из рассмотренных выше экспериментальных результатов следует, что частотные зависимости ФА-сигнала могут служить дополнительным источником информации о свойствах алмазных материалов. Однако чувствительность системы, регистрирующей акустический сигнал, в использованном ФА-спектрометре была недостаточной для таких измерений при высоких частотах. Поэтому частотные зависимости были определены при использовании в качестве источника света дейтериевой лампы мощностью 150 Вт. Излучение лампы, основная часть которого находится в УФ-диапазоне (200–300 нм), фокусировалось непосредственно на образец. Таким образом, удалось увеличить амплитуду ФА-сигнала и провести измерения для частот вплоть до 3 кГц.

В соответствии с теорией и экспериментальными данными для материалов с большим коэффициентом поглощения света и достаточно низкой теплопроводностью (в частности, для аморфного углерода – “carbon black”) амплитуда ФА-сигнала обратно пропорциональна частоте модуляции света [4,5]. Исходя из этого надежно установленного факта предварительно была определена частотная зависимость чувствительности регистрирующей системы, которая затем использовалась для корректировки частотных зависимостей амплитуды ФА-сигнала для исследовавшихся образцов алмазных материалов.

Скорректированные частотные зависимости (рис. 4) хорошо линеаризуются в двойном логарифмическом масштабе. Наклон соответствующих прямых монотонно уменьшается с уменьшением размеров алмазных кристаллитов от 300 мкм (толщина монокристалла) до 1 мкм. Для монокристалла амплитуда ФА-сигнала пропорциональна  $\sim \omega^{-3/2}$ , что соответствует случаю, когда эффективная глубина поглощения света превышает толщину образца и длину термодиффузии [4]. Это согласуется с известной величиной коэффициента поглощения света для алмаза [2,6]. Для порошка АСМ 1/0 наклон прямой соответствует обратной пропорциональной зависимости амплитуды ФА-сигнала от частоты ( $\sim \omega^{-1}$ ), как и для аморфной углеродной сажи. Необходимо отметить, что амплитуды ФА-сигнала для порошка АСМ 1/0 и углеродной сажи были близки и по абсолютной величине, для порошка типа IRM амплитуда несколько ниже, чем для АСМ 1/0, что объясняется, очевидно, некоторым увеличением глубины проникновения света за счет уменьшения рассеяния и отражения света, а также возможным увеличением длины термодиффузии из-за плотного соприкос-

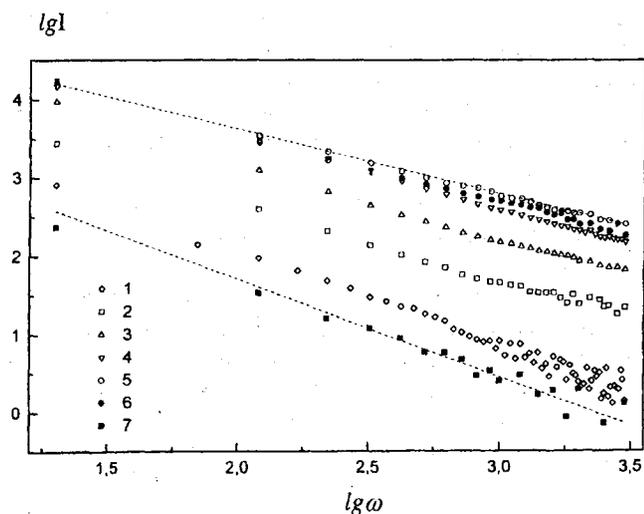


Рис. 4. Зависимости амплитуды фотоакустического сигнала от частоты модуляции света для монокристалла алмаза (1), алмазных порошков (АСМ 125/100 – 2, АСМ 20/14 – 3, АСМ 7/5 – 4, АСМ 1/0 – 5, IRM 0.25/0 – 6) и для алмазной поликристаллической пленки (7)

новения алмазных частиц.

Показанная на рис. 4 (кривая 7) частотная зависимость, полученная для поликристаллической пленки толщиной 50 мкм, имела такой же наклон, как и для алмазного монокристалла. Хотя точное определение наклона этой зависимости в высокочастотном диапазоне затруднено из-за ухудшения соотношения сигнал/шум, однако экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что длина термодиффузии для таких пленок не меньше, чем их толщина, а следовательно, коэффициент теплопроводности не менее  $10 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

Таким образом, оптические свойства поликристаллических CVD-пленок и порошков наряду с особенностями, общими с алмазными монокристаллами (наличие края фундаментального поглощения около 5,5 эВ и полос поглощения, обусловленных дефектами кристаллической структуры), имеют отличия, определяемые рассеянием и отражением света на гранях кристаллитов. Эффективность такого рассеяния возрастает с уменьшением размеров алмазных частиц до долей микрометра. При дальнейшем уменьшении кристаллитов (менее 0,25 мкм) эффективность диффузного рассеяния уменьшается из-за коалесценции частиц, а зеркального отражения – из-за отсутствия плоских граней.

Один из авторов (А.Н.О.) выражает искреннюю благодарность Международному фонду Мацумае (Япония) за предоставление стипендии, благодаря которой стало возможным проведение описанных исследований.

#### Литература

1. Spitsyn B.V. // Handbook of Crystal Growth. Vol.3/ Ed. by D.T.J. Hurlte. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1994. P. 403.
2. Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology/ Ed. by K.E. Spear, J.P. Dismukes. N.Y.: J.Wiley&Sons. Inc., 1994. P. 663.

3. Алмаз в электронной технике/ Под ред. В.Б. Кваскова. М., 1990. С. 246.
4. Rosencwaig A. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. N.Y.: J.Wiley&Sons, 1980. P. 309.
5. Rosencwaig A. // Rev. Sci. Instr. 1977. 48, N9. P. 1133.
6. The Properties of Diamond/ Ed. by J.E.Field. London: Academic Press, 1990. P. 675.

7. Whitfield M.D., McKeag R.D., Pang L.Y.S. et al. // Diamond and Related Materials. 1996. 5. P. 829.
8. Salvatori S., Vincenzoni R., Rossi M.C. et al. // Ibid. P. 775.
9. Tilgner R. // Appl. Opt. 1981. 20. P. 3780.
10. Ландсберг Г.С. Оптика. М., 1976. С. 926.
11. Phillip H.R., Taft E.A. // Phys. Rev. 1962. 127. P. 159.

Поступила в редакцию  
10.02.97

## ГЕОФИЗИКА

УДК 551.465

### ВЛИЯНИЕ АЭРАЦИИ ВОДНЫХ МАСС НА ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРИВОДНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ

Е.П. Анисимова, С.Н. Дикарев, А.А. Сперанская, О.А. Сперанская

(кафедра физики моря и вод суши)

**Приводятся результаты экспериментального исследования вертикального распределения температуры воздуха в тонком приводном слое атмосферы над аэрированной и неаэрированной водой. Показано, что поток тепла, поступающий из аэрированной воды в атмосферу, при прочих равных условиях больше, чем из неаэрированной.**

В проблеме тепломассообмена между гидросферой и атмосферой в условиях свободной конвекции до настоящего времени мало изученным является вопрос о влиянии степени аэрированности водных масс на тепло- и массопотери водоемов. Вместе с тем аэрация почти повсеместно присуща природным водоемам и обусловлена как естественными причинами (процессами фотосинтеза, обрушением ветровых волн, наличием донных загазованных источников), так и процессами, связанными с деятельностью человека. Наибольшей аэрированностью характеризуются воды прибрежной полосы морей и океанов, где в силу малых глубин увеличивается крутизна волн и идет их интенсивное обрушение и куда главным образом и поступают сильно аэрированные промышленные сбросы.

Исследования влияния аэрированности водных масс на тепломассообмен на границе раздела вода-воздух ведутся на физическом факультете МГУ и в Институте океанологии РАН.

В настоящей статье обсуждаются результаты лабораторных экспериментов, выполненных в условиях, когда температура воды была выше температуры воздуха. Исследовалось распределение температуры в  $\pm 2$  см пограничном слое вода-воздух. Измерения в слое воздуха и воды толщиной 0,1 см, непосредственно прилегающем к водной поверхности, проводились через 0,02 см, что позволило надежно определять градиенты температуры у границы раздела вода-воздух. На горизонтах  $|z| > 0,1$  см дискретность измерений температуры была больше, и слой с инверсионным распределением температуры, харак-

терный для условий свободной конвекции в приводном слое воздуха, не прослеживался.

Показано [1], что в условиях свободной конвекции вертикальные распределения температуры воздуха  $t_a(z)$  над аэрированной водой отличаются от аналогичных распределений над жесткими нагретыми поверхностями и хорошо выстоявшейся (неаэрированной) водной массой. При этом отличие тем заметнее, чем более аэрирована вода. Для сравнения профилей используются, как это принято [2], безразмерные координаты:

$$z^* = z/\delta_1, \quad \delta_1 = c_{pa} \rho_a k \Delta t_{sa} / Q_a, \quad (1)$$

$$t_a^* = [t_a(z) - t_{\infty}] / \Delta t_{sa},$$

где  $Q_a$  – плотность контактного потока тепла в воздухе,  $k$  – молекулярная теплопроводность,  $c_{pa}$  и  $\rho_a$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении и плотность воздуха,  $t_s$  и  $t_{\infty}$  – температуры водной поверхности и окружающего воздуха,  $t_{sa} = (t_s - t_{\infty})$ .

При исследованиях влияния аэрации на тепломассопотери водоемов необходимо иметь количественный показатель степени аэрированности водной массы. Можно предложить следующую оценку [3]. Будем рассматривать аэрированную воду как двухкомпонентную среду, в которой поток массы обуславливается тепловыми эффектами:

$$M_Q = \frac{Q_w \alpha_w}{c_{pw}} \quad (2)$$

и наличием в воде пузырьков газа:

$$M_a = \rho_a N_a V_a \quad (3)$$