

Obsah

1	Teoretická část	5
1.1	Optická spektroskopie[5]	5
1.2	Spektrální přístroje[5]	6
1.3	Spektrograf Oriel 1/8m model 77400	8
1.4	Nanodiamant[15]	9
2	Praktická část	11
2.1	Měřicí soustava	11
2.2	Měřené vzorky	13
2.3	Průběh měření	13
2.4	Luminiscenční spektra vzorku M3	14
2.5	Luminiscenční spektra vzorku FS4	16
3	Výsledky a diskuse	19
4	Závěr	20
	Literatura	21

Název práce: Optické vlastnosti nanodiamantu
Autor: Ondřej Lejnar
Katedra (ústav): Katedra chemické fyziky a optiky
Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.
e-mail vedoucího: pmaly@karlov.mff.cuni.cz

Abstrakt: V posledních letech dochází k bouřlivému rozvoji technologie a výzkumu v oblasti nanomateriálů, tedy objektů s velikostmi 1 - 100 nm. Cílem je vývoj nových struktur, přístrojů a systémů, které budou mít díky svým nanorozměrům zcela nové vlastnosti a nové funkce. Jedním z nových a velmi slibných materiálů je nanodiamant, tedy materiál, který je tvořen diamantovými zrnky nanometrových rozměrů. Má unikátní mechanické, elektronické, optické i chemické vlastnosti. Významnou vlastností diamantu je, že je biokompatibilní. Má proto velký aplikační potenciál, který zahrnuje například kromě nanoelektroniky i oblasti medicíny a biologie. Cílem navrhované bakalářské práce bylo studium základních optických vlastností nanodiamantových filmů připravených speciální metodou (depozice z plynné fáze) ve Fyzikálním ústavu AV ČR. Práce je zaměřena na: seznámení se s experimentálními metodami absorpční a fotoluminiscenční spektroskopie, seznámení se s publikovanými vlastnostmi nanodiamantu, vlastní měření absorpčních a fotoluminiscenčních spekter vybraných vzorků, zpracování výsledků.

Klíčová slova: nanodiamant, spektroskopie, luminescence, absorpce

Title: Optical properties of nano-diamond
Author: Ondřej Lejnar
Department: Department of Chemical Physics and Optics
Supervisor: prof. RNDr. Petr Malý, DrSc.
Supervisor's e-mail address: pmaly@karlov.mff.cuni.cz

Abstract: In the last years a big progress is being made in the technology and the research of nano-materials, objects of size 1 - 100nm. The task is the development of new structures, devices and systems, which will have new properties and functions due to their nanosizes. One of the new and very promising kind of material is nano-diamond, which is made of nano-diamond seeds. It has unique mechanical, electrical, optical and chemical properties. A significant property of nano-diamond is his biocompatibility. Due to this it also has a great potential in medicine and biology. The task of this work was the study of the basic optical properties of nano-diamond films prepared by a special method (deposition from gas phase) in the Institute of physics ASCR. The work is focused on: familiarization of experimental methods of absorption and photo-luminescence spectroscopy, familiarization with published nano-diamond properties, own measurements of absorption and luminescence spectra of several samples.

Keywords: nano-diamond, spectroscopy, luminescence, absorption.

Kapitola 1

Teoretická část

1.1 Optická spektroskopie[5]

Optickou spektroskopií rozumíme studium optických přechodů v látkách. Má zásadní význam pro získání informací o struktuře atomů, molekul, pevných látek i biologických systémů. Informace o energetických stavech látek se získává přesným měřením vlnové délky (frekvence), odpovídající danému přechodu v látce. Díky tomuto mechanismu se nabízejí dvě možnosti realizace experimentu:

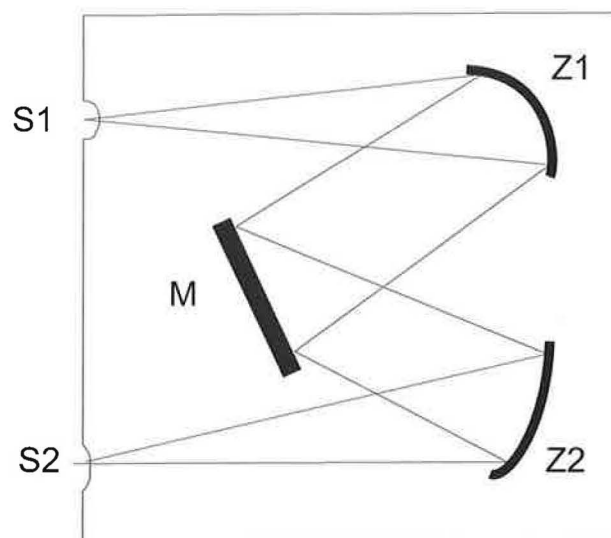
- a) *absorpční spektroskopie* - na vzorek necháme dopadat spojitý interval záření z elektromagnetického spektra a měříme, pro které vlnové délky dochází k absorpci
- b) *luminiscenční spektroskopie*[7] - měříme vlnové délky spontánních přechodů v látce, která byla vyvedena z termodynamické rovnováhy jistým mechanismem. Pokud byl vzorek excitován elektromagnetickým zářením mluvíme o *fotoluminiscenci*. Dále je možno excitovat látku elektrickým polem. Hovoříme o *elektroluminiscenci* např. v LED diodě. *Katodoluminiscence* je jev, kdy dochází k excitaci pomocí (urychlených) elektronů. Příkladem je luminofor v televizních obrazovkách. I při chemických reakcích může látka přejít do vybuzeného stavu, např. *oxidace 3-aminoftalhydrazidu*. Tento jev nazýváme *chemoluminiscenci*. *Termoluminiscence* je vyvolána vzrůstem teploty. Na tomto principu je založen *prstový dozimetr*. Anorganický krystal v sobě akumuluje ionizující záření, čímž se jeho atomy dostávají do vyššího stavu. Po zahřátí dojde k luminiscenci. Dozimetr je navržen ve formě prstenu, tudíž lze

poté zjistit, jakou dávkou byly ozářeny pracovníkovy ruce. *Radioluminiscence* je vyvolána působením jaderného záření (záření α, β). *Triboluminiscenci* rozumíme luminiscenci, která vzniká působením tlaku. Např. drcení zrn *karborunda*.

1.2 Spektrální přístroje[5]

Technologický pokrok, jak v oblasti optických prvků (např. dokonalejší optické mřížky), detektorů (CCD), tak zejména zdrojů (lasery), vedl k rozvoji metod optické spektroskopie. Tyto metody již dovolují studovat optické přechody s velkou přesností ($\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx 10^{-15}$), ale umožňují například měření s vysokým časovým rozlišením (10^{-15} s). Přístroje, které umožňují měřit závislost intenzity světla na vlnových délkách nazýváme spektrálními přístroji. Patří k nim *spektrometry* a *interferometry*.

Spektrometrem rozumíme přístroj, do něhož dopadá světlo vstupní štěrbinou a který vytváří obraz vstupní štěrbinu ve výstupní rovině, jehož poloha je závislá na vlnové délce světla. Tato závislost vzniká díky disperznímu prvku, který je hlavní součástí spektrometru. Může to být optický hranol nebo v současné době optická ohybová mřížka. Pokud se do výstupní roviny umístí plošný detektor, který zaznamenává rozložení intenzity světla v závislosti na poloze, tedy na vlnové délce (spektrum), nazýváme jej spektrografem. Pokud se do vstupní roviny umístí štěrbina, která propouští světlo určitého úzkého intervalu vlnových délek, mluvíme o monochromátoru. Na obr.č.1.1 je schématicky znázorněn takovýto přístroj. Ze štěrbinu S1 dopadá světlo na zrcadlo Z1, které funguje jako kolimátor, dojde k difrakci na rovinné mřížce na odraz (M) a světlo je dále fokusováno zrcadlem Z2 do výstupní roviny.



Obr.č.1.1 Czerneho-Turnerovo uspořádání (mřížkového) monochromátoru.

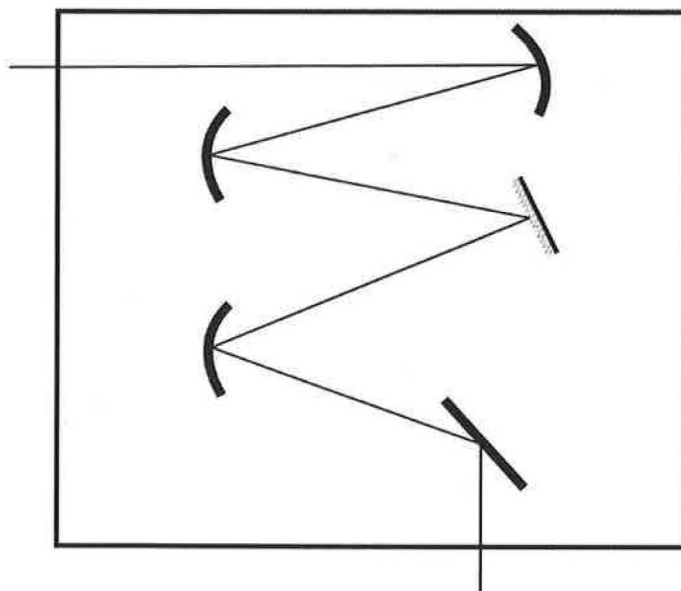
Spektrometry jsou charakterizovány svými parametry, ke kterým patří *světelnost*, *spektrální propustnost* a *spektrální rozlišení*. Pro mřížkové a hranolové spektrometry platí vztah pro spektrální rozlišení $R_S = \left| \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \right| \approx d \left| \frac{d\theta}{d\lambda} \right|$. Kde $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ je nejmenší rozdíl mezi vlnovými délkami, které odpovídají maximu dvou blízkých spektrálních čar, které lze ještě přístrojem rozlišit. $\frac{d\theta}{d\lambda}$ je úhlová disperze disperzního prvku a d je rozměr omezující apertury. Pro optickou ohybovou mřížku dostáváme rozlišení $R_S = N|m|$, kde N je celkový počet (osvětlených) štěrbin na mřížce a $|m|$ je difrakční řád. Podrobnější odvození odkazují na [5]. Dalším parametrem optické ohybové mřížky je *volný spektrální interval* F_S . Definuje se jako interval vlnových délek, který se v určitém řádu nepřekrývá s jinými vlnovými délkami v jiném řádu, tedy interval, kdy prostorová poloha ve výstupní rovině je jednoznačnou funkcí vlnové délky. Pro ohybovou optickou mřížku platí $F_S = \frac{\lambda}{m}$. Čili vyšší řády vedou k vyššímu rozlišení, ale volný interval je menší. Optickou mřížku tedy používáme pokud $\frac{\lambda}{mN} \leq \Delta\lambda \leq \frac{\lambda}{m}$. Ohybové mřížky se vyrábějí buď *holograficky*, nebo *rytím* do skleněné podložky, či kovového filmu napařeného na skleněnou podložku. Dalším parametrem je *fokální poměr* F , což je poměr ohniskové vzdálenosti k průměru optického prvku nebo systému (např. čočky).

1.3 Spektrograf Oriel 1/8m model 77400

V laboratoři OOE byl použit *Oriel 77400 Series 1/8 m* spektrograf v *crossed Czerny-Turner* uspořádání s rovinnou optickou mřížkou. Je tvořen třemi dutými zrcadly, jedním rovinným a optickou mřížkou. Na obr.1.2 je schématicky zobrazen. Přístroj má k dispozici 4 štěrby - 25, 50, 100, 200 μm o výšce 3mm, čímž lze dosáhnout různého rozlišení:

1. 25 μm - 0,4 nm
2. 50 μm - 0,6 nm
3. 150 μm - 0,9 nm
4. 200 μm - 1,4 nm

Pro měření byla užita štěrbina 200 μm . Fokální poměr spektrografu: $F = 3,7$. Ke snímání spektra byl užit CCD detektor *Andor DV420A-OE* s rozlišením 1024x255 pixelů, velikost pixelu 26 μm^2



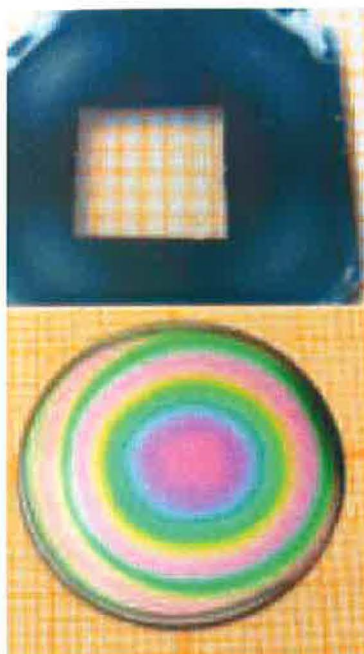
Obr.č.1.2 Schéma spektrografu Oriel 1/8m model 77400.

1.4 Nanodiamant[15]

Nejen diamant, ale uhlík vůbec je výjimečný prvek v periodické tabulce prvků, protože na jeho schopnosti vázat se různými způsoby navzájem či s dalšími prvky je založen život na zemi. Při diamantové vazbě jde o nejpevnější a nejhustší možné uspořádání atomů v pevné látce (největší počet atomů v cm^3). Z tohoto uspořádání atomů vyplývají i další extrémní vlastnosti, jako např. velká tepelná vodivost při pokojové teplotě, několikanásobně převyšující vodivost mědi (a 20-násobně větší než křemík), což řeší problémy s odvodem tepla z elektronických součástek. Dále pak schopnost elektronických součástek pracovat při vysokých teplotách, při vysokých proudových hustotách, na vysokých frekvencích, a to i v chemicky agresivních prostředích.

Nanodiamant se skládá z dokonalých diamantových zrn o rozměru cca 5 až 100 nm. Materiál složený pouze z těch nejjemnějších, zhruba 5-nanometrových zrn se někdy nazývá *ultrananodiamant*. Nanodiamant má mnoho vlastností objemového diamantu, jeho mimořádné vlastnosti jsou dány právě zrnitou strukturou, která zapříčiňuje vznik nových energetických stavů, které hrají důležitou roli v zachytávání nosičů náboje a rekombinaci. Jednou z nejdůležitějších vlastností diamantu je jeho biokompatibilita, tzn. že živý organismus jej přijímá jako svoji přirozenou součást. Této vlastnosti by bylo možno využít k přípravě biosenzorů, které by mohly být přímo implementovány do živých organismů. Zakončení diamantového povrchu vodíkem nebo kyslíkem mění jeho povrchovou vodivost více než milionkrát[12]. Tyto unikátní povrchové vlastnosti potom umožňují pomocí oxidace hrotem AFM mikroskopu (*atomic force microscope*) vytvářet např. tranzistory či jiné umělé nanostruktury.

Nanodiamant (nanodiamantové filmy) se mohou vyrábět metodou *MPECVD - microwave plasma enhanced chemical vapour deposition* čili *urychlená depozice z plynné fáze při mikrovlném výboji*[9]. Nejde tedy o přírodní diamant ani o diamant syntetizovaný za extrémně vysokých teplot a tlaků, jež se již řadu desetiletí používá např. pro přípravu diamantového brusiva. Jedná se o velmi čistý diamant připravený rozkladem směsi metanu a vodíku v mikrovlném výboji (1300 W), za sníženého tlaku (30 mbar) a při relativně nízké teplotě podložky (600-850°C)[10],[2]. Podložkou může být např. křemíková destička o průměru 10 a více *cm*. Na obrázku č.1.3 vidíme vrstvy nanodiamantu na křemíkových podložkách připravené na FZÚ AV ČR.

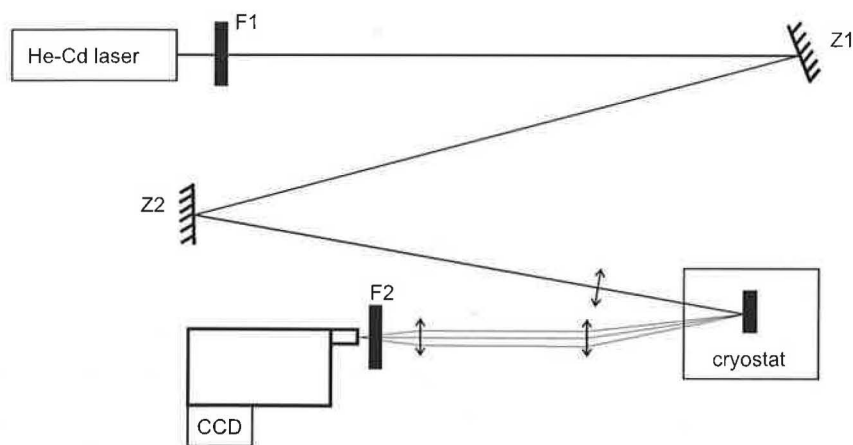


Obr.č.1.3 [15] Nanodiamantové vrstvy na Si podložce. Na horním obrázku byl na křemíkové podložce vyleptán otvor 6x6 mm, zůstala jen 0,5 mm tenká nanodiamantová membrána. Na dolním obrázku je vrstva nanodiamantu na destičce o průměru 1 palec (25mm), na níž interferuje světlo.

Kapitola 2

Praktická část

2.1 Měřicí soustava



Obr.č.2.1 Měřicí soustava.

Měření probíhalo na soustavě, která byla sestavena dle obr.č.2.1.

1. z He-Cd laseru vychází svazek ($325nm, 442nm$, maximální intenzita pro $\lambda = 325nm$: $I_{max} \approx 611W/cm^2$)
2. svazek prochází filtrem F1 (tím odfiltrujeme nežádoucí čáru $442nm$)
3. následují 2 odrazy od zrcadel Z1 a Z2

4. svazek je kolimován spojnou čočkou (všechny použité čočky mají ohniskovou vzdálenost $f = 10\text{cm}$) na vzorek, který je upevněn v kryostatu. Upevnění vzorku ukazuje obr.č.2.2
5. ve vzorku dochází k excitaci a vzniká luminiscenční svazek. Natočení vzorku bylo takové, aby excitační světlo postupovalo mimo následující fokusační soustavu.
6. průchod spojnou čočkou, čímž zabezpečíme rovnoběžnost svazku
7. průchod filtrem F2 (ozn.1728), čímž odfiltrujeme rozptýlené excitační světlo.
8. fokusace svazku spojnou čočkou do spektrometru *Oriel 1/8m model 77400*, výstup ze CCD detektoru je snímán počítačem
9. korekce počítačovým softwarem na citlivost celé soustavy



Obr.č.2.2 Upevnění vzorku v kryostatu

2.2 Měření vzorky

Měření probíhalo na vzorcích M3 - nanodiamantové membráně na (100) orientovaném křemíkovém substrátě, a FS4 - vrstvě nanodiamantu na desičce z taveného křemene. Deposice byla provedena metodou *MPECVD*[9]. Bylo užito standardní směsi metanu a vodíku, mikrovlnný výkon byl držen na $1300kW$ a tlak plynu byl $30mbar$. Růst nanokrystalů byl proveden při teplotě $600 - 850^{\circ}C$. Takto připravené filmy se skládají z náhodně orientovaných nanokrystalů až o velikosti $40nm$. Užitím *fotolitografie* a KOH leptáním bylo docíleno vzniku průhledné nanodiamantové membrány M3[6]. Tloušťka membrány byla $\approx 500nm$. Oba vzorky byly vyrobeny ve Fyzikálním ústavu AV ČR.

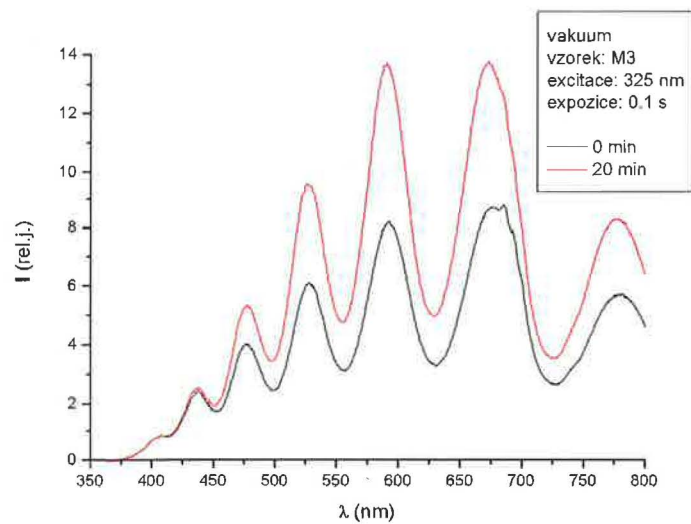
2.3 Průběh měření

Celkem byly provedeny 3 experimenty pro každý vzorek v různých prostředích. V kryostatu byly navozeny tyto stavy:

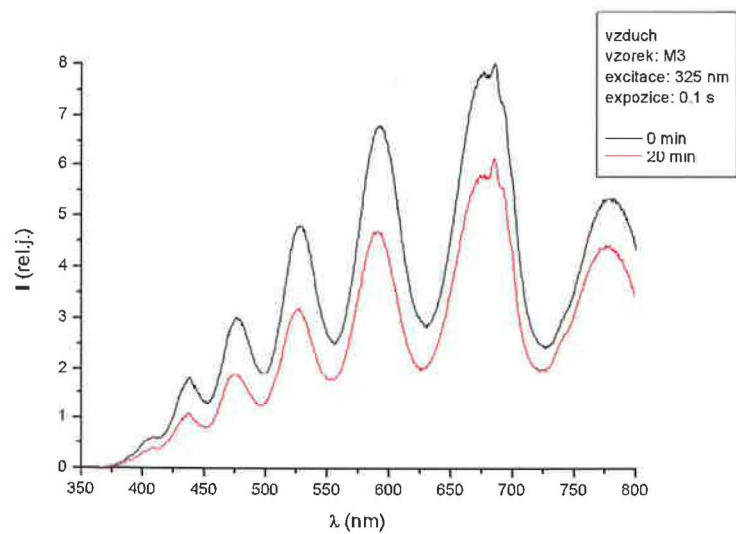
1. vakuum
2. vzduch ($1atm$)
3. dusík ($\approx 0,6atm$)

Zjišťovali jsme průběh a časový vývoj spekter jednotlivých vzorků při stálém kontinuálním osvitu po dobu $16min$ v různých prostředích se spektrálním rozlišením $1,4nm$. Frekvence měření byla stanovena na $1min^{-1}$ s expoziční dobou $0,1s$ v případě vzorku M3 a $0,2s$ v případě vzorku FS4. Grafy č.2.1.-2.10. zobrazují naměřené výsledky. Grafy byly zpracovány programem Microcal Origin.

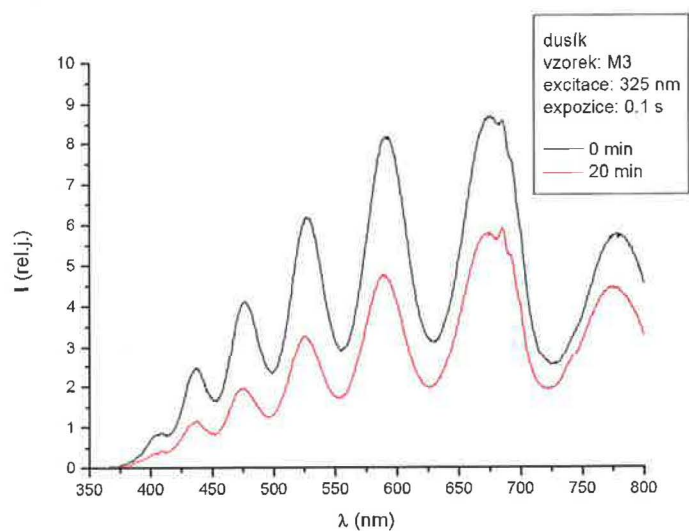
2.4 Luminiscenční spektra vzorku M3



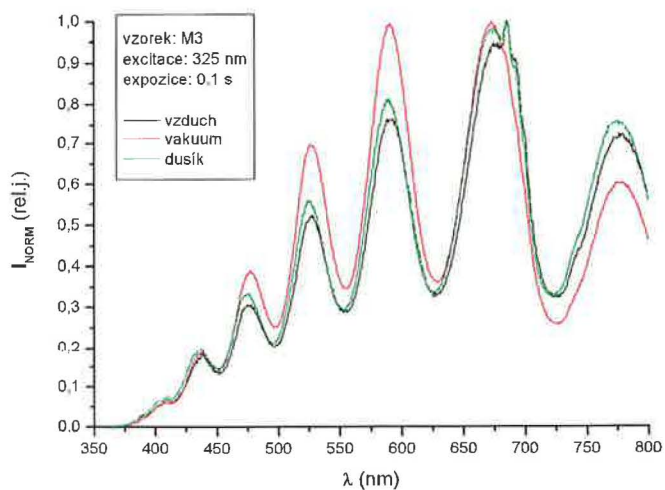
Graf.č.2.1 Spektrum M3 ve vakuu



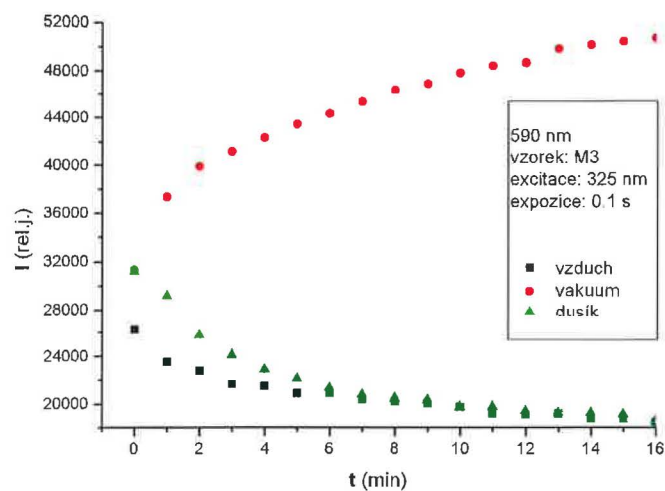
Graf.č.2.2 Spektrum M3 ve vzduchu



Graf.č.2.3 Spektrum M3 v dusíku

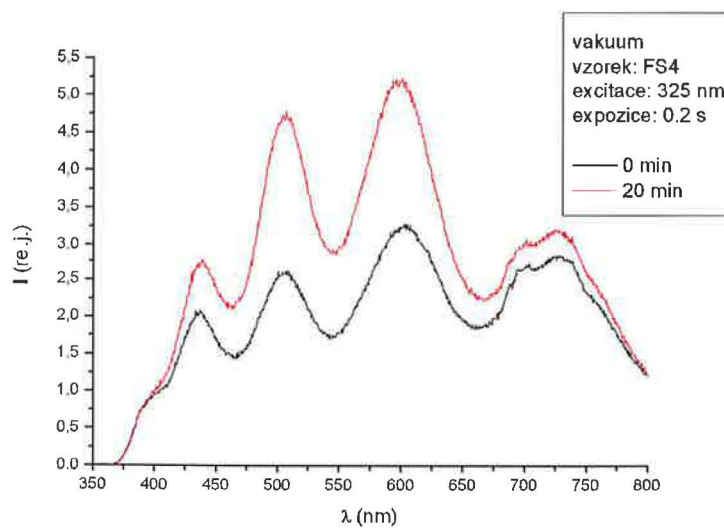


Graf.č.2.4 Průběhy spekter M3 po 16-min. osvitě v závislosti na prostředí (hodnoty jsou normovány)

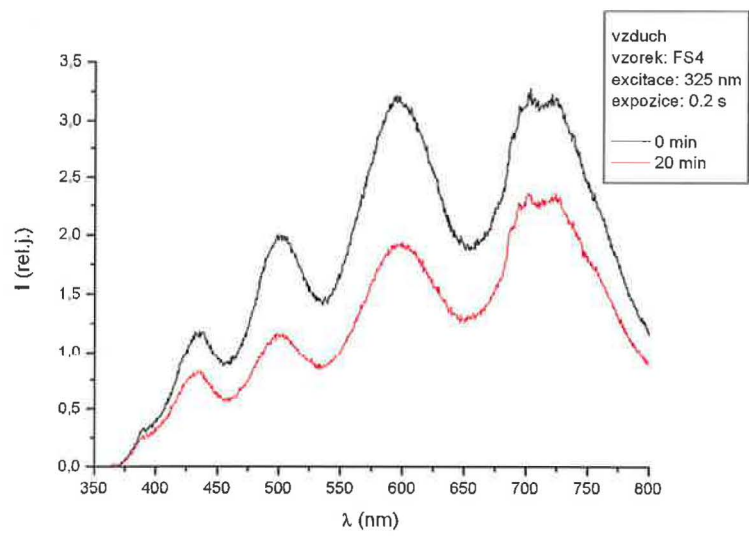


Graf.č.2.5 Časový průběh intenzity vzorku M3 pro čáru 590 nm

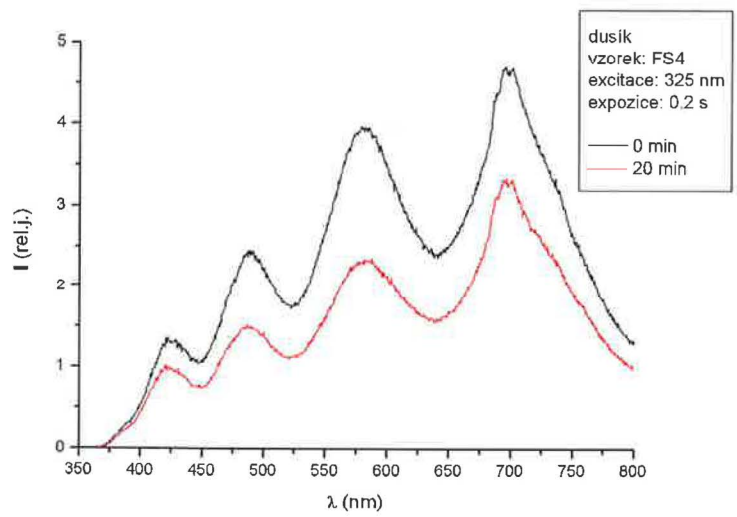
2.5 Luminiscenční spektra vzorku FS4



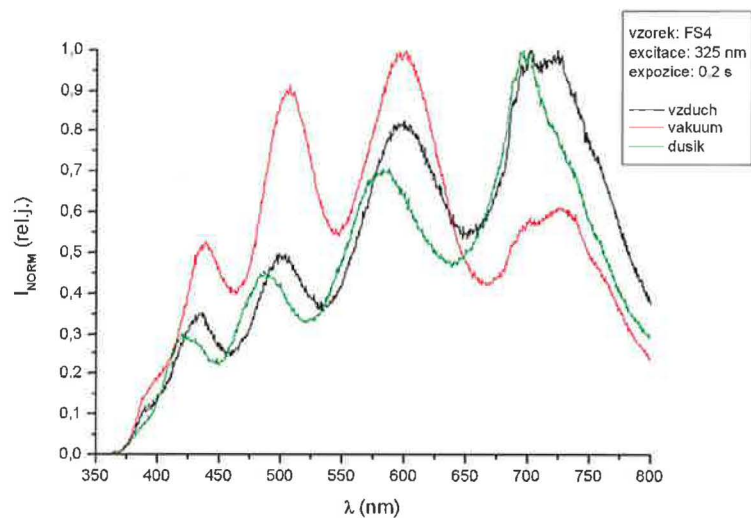
Graf.č.2.6 Spektrum FS4 ve vakuu



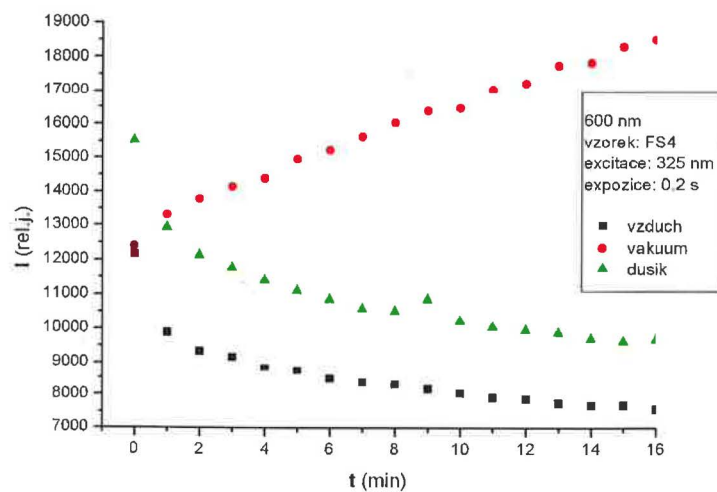
Graf.č.2.7 Spektrum FS4 ve vzduchu



Graf.č.2.8 Spektrum FS4 v dusíku



Graf.č.2.9 Průběhy spekter FS4 po 16-min. osvitě v závislosti na prostředí (hodnoty jsou normovány)



Graf.č.2.10 Časový průběh intenzity vzorku FS4 pro čáru 600 nm

Kapitola 3

Výsledky a diskuse

Z grafů č.2.4 a č.2.9 je vidět, že spektra jsou až na modulaci vlivem interference světla na opticky kvalitních filmech široká. V grafech není patrna čára $738nm$, která odpovídá příměsí křemíku v diamantu[14]. Původ širokých pásů spekter není stále jednoznačně vysvětlen. Byly interpretovány na základě sp^2 -vázaného uhlíku, amorfního uhlíku nebo příměsí vodíku resp. dusíku na površích nanokrystalů[1][3][4][11][16]. Dále můžeme usoudit, že polohy maxim spekter jsou nezávislé na volbě prostředí, v kterých bylo měřeno. Vzduch se skládá ze zhruba 78% dusíku. Proto je třeba uvážit, zda-li můžeme tvrdit, že polohy maxim se nezmění za přítomnosti jiného prostředí. Na OOE byly provedeny další experimenty. Například jako další prostředí bylo voleno helium, jenž je ve vzduchu obsaženo zhruba z 0,0005%. Experiment dopadl se stejným výsledkem jako měření ve vzduchu a dusíku.

Časový vývoj spekter již ukazuje rozdílné výsledky. Vidíme z grafů č.2.5 a č.2.10, že ve vakuu je časová závislost intenzity rostoucí funkcí, pro vzduch o tlaku $1atm$ je funkcí klesající. Pro dusík o tlaku $\approx 0,6atm$ je stále klesající funkcí, ovšem s menším sklonem. Čili s rostoucím tlakem se mění průběh závislosti z klesající na rostoucí[2]. Příčinou těchto jevů je adsorpce a desorpce plynu z okolní atmosféry na povrchu nanokrystalů. Ze série měření, které byly provedeny na KCHFO se zdá, že hlavní roli hrají vodní páry. Vliv vody na vodivost nanodiamantu i objemového diamantu je známý[8]. Jev může být také způsoben změnami vazebných struktur ($sp^2 - sp^3$) uhlíku za přítomnosti adsorbentů[13].

Kapitola 4

Závěr

Cílem práce bylo seznámit se s metodami optické spektroskopie a s vlastnostmi nanodiamantu, jakožto velmi užitečného materiálu v optoelektronice. Měřeními byly zjištěny některé vlastnosti nanodiamantu jako závislost průběhu spektra na tlaku a délce stálého osvětlení. Výsledky jsou znázorněny na grafech č.2.1-2.10. Bylo zjištěno, že pro jisté hodnoty tlaku je časová závislost intenzity rostoucí nebo klesající funkcí. Tyto jevy lze vysvětlit adsorpcí či desorpcí plynu na povrchu materiálu. Výzkum těchto jevů je stále předmětem výzkumu na OOE KCHFO MFF UK např. teplotní a tlaková závislost[2], či ultrarychlá spektroskopie[10].

Literatura

- [1] Bergman L. a kol.: *The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films*, J. Appl. Phys. 76, 1994, str. 3020
- [2] Dzurňák B. a kol.: *Subgap photoluminescence and absorption spectroscopy of nanocrystalline diamond films*, připraveno k publikaci
- [3] Iakoubovskii K. and Adriaenssens G. J.: *Luminescence excitation spectra in diamond*, Phys. Rev. B 61, 1996, str. 10174-10182
- [4] Mora A. E.: *Relationship between grain boundaries and broad luminescence peaks in CVD diamond films*, Diamond and Related Materials 12, 2003, str. 310-317
- [5] Malý P.: *Optika*, Nakladatelství Karolinum, Praha, 2008, str. 219-228
- [6] Morlet V. a kol.: *Thin nanodiamond membranes and their microstructural, optical and photoelectrical properties*, Diamond and Related Materials 14, 2005, str. 1926-1929
- [7] Pelant I., Valenta J.: *Luminiscenční spektroskopie: I. Objemové krystalové polovodiče*, Academia, Praha, 2006
- [8] Polyakov V.I. a kol.: *Effect of various adsorbates on electronic states of the thin diamond-like carbon films* Diamond and Related Materials 15, 2006, str. 393
- [9] Potocký Š.: *Growth of nanocrystalline diamond films deposited by microwave plasma CVD system at low substrate temperatures*, Phys. Stat. Sol. (a) 203, str. 3011-3015, 2006

- [10] Preclíková J. a kol.: *Ultrafast photoluminescence of nanocrystalline diamond*, Phys. Stat. Sol., v tisku
- [11] Ruan J. a kol.: *On the band-A emission and boron related luminescence in diamond*, Appl. Phys. Lett. 60, 1992, str. 3138
- [12] Ristein Jürgen: *Surface Science of Diamond: Familiar and Amazing*, Surface Science 600, 2006 str. 3677-3689
- [13] Sanfelix P.C. a kol.: *The structure of water on the (0001) surface of graphite*. Surface Science 532-535, 2003, str.166-172
- [14] Turukhin A.V. a kol.: *Picosecond photoluminescence decay of Si-doped chemical-vapor-deposited diamond films*, Phys. Rev. B 54, 1996, str.16448-16451
- [15] Vaněček M., Kočka J.: *CVD diamant a nanodiamant aneb jak vzniká a co umí*, Technický týdeník, TT8/2008, str.15
- [16] Zhou X.T. a kol.: *X-ray Excited Optical Luminescence from Diamond Thin Films: The Contribution of sp^2 - and H-Bonded Carbon to the Luminescence*, J. Am. Chem. Soc. 129, 2007, 1476-1477