

Спектры фотолюминесценции ультрадисперсных алмазов

© М.Е. Компан, Е.И. Теруков, С.К. Гордеев, С.Г. Жуков, Ю.А. Николаев

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

(Поступила в Редакцию 27 марта 1997 г.)

Сообщается о первом исследовании материалов на основе ультрадисперсных алмазов, получаемых методом взрыва. Обнаружена полоса люминесценции в видимой области; ряд структурных деталей этой полосы интерпретирован по аналогии с известными полосами люминесценции центров в синтетических и природных алмазах. Сравнение спектров для ультрадисперсных алмазов с различным образом химически модифицированной поверхностью позволяет утверждать, что вид спектров существенно определяется наличием поверхностного графитоподобного слоя на поверхности зерен.

В настоящее время алмазы и алмазоподобные материалы все шире используются в различных областях техники. Однако свойства новых алмазных и алмазоподобных материалов изучены существенно слабее, чем свойства природных и синтетических алмазов (в частности, нам неизвестны работы по изучению люминесценции новых материалов). В то же время спектры люминесценции явились одним из наиболее существенных источников данных для определения типа алмазов, их происхождения, дефектности и т.д. [1]. Подобные данные могли бы стать методической основой для материаловедения ультрадисперсных алмазов и родственных им материалов. Данная работа посвящена исследованию спектров люминесценции нескольких типов материалов, полученных на основе ультрадисперсных алмазов. Ультрадисперсный алмаз, получаемый методом взрыва смеси тротила и гексагена в замкнутом объеме, представляет собой совокупность частиц диаметром от 2 до 10 нм с удельной поверхностью более 250 м²/г.

От природных или синтетических алмазов ультрадисперсная форма отличается также тем, что значительная часть атомов (более 10%), составляющих кристаллы, находится вблизи поверхности частицы и под ее существенным влиянием. Как следствие, зонная и кристаллическая структура таких частиц искажены в существенной части их объема и отличаются от характерных для массивного кристалла [2]. Для наиболее мелких образцов (с размерами порядка 40 Å и менее) следует ожидать также заметного проявления квантово-размерного эффекта [3]. Кроме того, следует учитывать возможность изменения типа гибридизации орбиталей и самопроизвольную графитизацию вследствие термодинамической нестабильности алмаза, которая должна быть особенно существенной для образцов с большим отношением поверхности к объему. Общим следствием всего указанного выше является трудность априорного предсказания оптических свойств ультрадисперсных алмазов и необходимость их экспериментального изучения.

Спектры люминесценции образцов ультрадисперсных алмазов исследовались в интервале температур 78–300 К. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовым светом импульсного азотного лазера с длиной волны 337 нм и длительностью импульса 10 ns. Регистрация

спектров осуществлялась с помощью решеточного монохроматора МДР-3, ФЭУ-79 и импульсного синхронного детектора. Для возможности проведения сравнительного анализа при тех же условиях были зарегистрированы и спектры фотолюминесценции природных и синтетических алмазов. В настоящей работе спектры приводятся без коррекции на спектральную чувствительность установки.

Полученные в работе спектры приведены на рис. 1, 2. На рис. 1 представлены спектры ультрадисперсного алмазного порошка, спрессованного в таблетки. Из приведенных результатов видно, что спектры люминесценции, как правило, представляют собой широкую полосу в диапазоне 390–650 нм со слабо выраженной структурой. В целом спектральное положение полосы люминесценции ультрадисперсных алмазов было близко к положению так называемой А-полосы [4], но обладало рядом отличий: существенно более слабым разрешением структуры полосы и значительной протяженностью "хвостов" полосы в длинноволновую сторону.

В тех случаях, когда в спектре отдельные составляющие полосы были различимы, их можно было соотнести по положению с компонентами полос в спектрах люминесценции природных и синтетических алмазов. Спектры люминесценции для материалов различных типов для удобства сравнения приведены совместно на рис. 2. Все спектры зарегистрированы при одних и тех же условиях возбуждения и регистрации, что исключает возникновение различий, вызванных методикой. Из рисунка видно, что слабо выраженные компоненты полосы в области 410–460 нм в спектре ультрадисперсных алмазов (кривая 3) могут быть соотнесены с составляющими известной полосы 3N-центров в спектре люминесценции природных алмазов (кривая 2) [5]. Провести более детальное сравнение не представляется возможным вследствие сильного неоднородного уширения спектров дисперсного материала.

Другие составляющие в спектрах ультрадисперсных алмазов различимы менее отчетливо и не столь надежно соотносятся с полосами люминесценции известных центров. Так, например, в области 480–530 нм на кривой 3 на рис. 2 выделяется бесструктурная дополнительная полоса, совпадающая по положению с так называемой

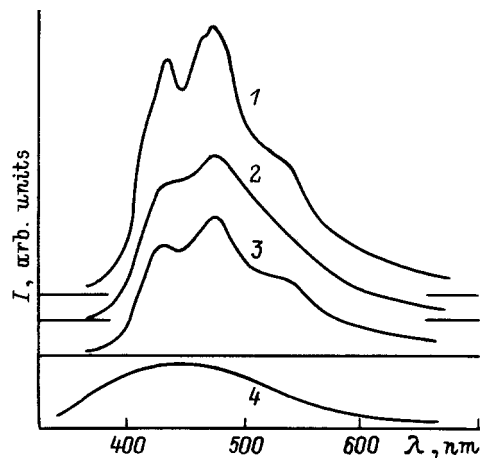


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции различных материалов на основе ультрадисперсных алмазов (УДА), получаемых методом взрыва. 1, 2 — УДА без модификации поверхности ($T = 100$ и 300 К соответственно), 3 — УДА с поверхностью, модифицированной хлор-функциональными группами ($T = 100$ К), 4 — УДА с поверхностью, модифицированной углеродом с графитоподобной структурой ($T = 300$ К). Возбуждение — импульсный азотный лазер, длина волны 337 нм.

”системой 484 нм”, наблюдаемой обычно в спектрах катодолюминесценции [5]. В то же время в спектрах прессованных материалов (кривые 1–3 на рис. 1) близкая по положению полоса сдвинута в коротковолновую сторону на ~ 20 нм, так что находится в области полосы S1-центров [6]. Детальный анализ в этой области затруднен вследствие уширения спектров и существования различий даже между спектрами различных точек одного образца. Однако это в свою очередь указывает на то, что именно данная спектральная область может быть информативной для характеристики образцов различных типов.

Охлаждение образцов от комнатной температуры до 100 К не приводило к существенным изменениям в спектрах. Как правило, наблюдавшийся в спектрах рельеф несколько обострялся с понижением температуры (кривые 1, 2 на рис. 1); однако хвосты полос в длинноволновую сторону при этом оставались без изменений. Этот факт подтверждает общее соображение, что в материалах такого типа, как ультрадисперсный алмаз, образующихся за экстремально короткое время, имеется высокая плотность дефектов, обеспечивающая в свою очередь наличие слабо зависящих от температуры хвостов плотности электронных состояний. Наблюдающееся некоторое сужение компонент полос может быть связано с конкуренцией излучательных и безызлучательных процессов на центрах с различной степенью отклонения структуры от идеальной и с существованием температурных зависимостей вероятностей этих процессов.

Исследовались также образцы с химической модификацией поверхности, а именно имеющие на поверхности хлор- и аминфункциональные группы [7]. В спектрах

образцов с модифицированной поверхностью не были обнаружены дополнительные полосы или компоненты полос люминесценции. Кривая 3 на рис. 1 соответствует спектру люминесценции образца с модифицированной хлор-функциональными группами поверхностью. Спектр образца NH_2 был подобен кривой 3 с несколько менее выраженной структурой. Следует отметить некоторую невоспроизводимость результатов: наблюдались как отличия в спектрах разных точек образцов, так и некоторая эволюция спектров со временем порядка недель с постепенным замыванием отдельных компонент в спектрах. Происхождение первого типа неоднородности представляется понятной: образцы — прессованные таблетки — могут быть не вполне однородными. Эволюцию спектров со временем мы предположительно относим к упоминавшемуся выше процессу графитизации зерен ультрадисперсного алмаза.

В пользу предположения, что процесс графитизации влияет на люминесцентные свойства, свидетельствует и наблюдавшаяся нами корреляция: в тех случаях, когда структура в спектрах была менее выраженной, а люминесценция была менее интенсивной. Предельным случаем в этом ряду явилась люминесценция образцов ультрадисперсных алмазов имеющих на поверхности слой искусственно синтезированного углерода с графитоподобной структурой (кривая 4 на рис. 1). Из этого рисунка видно, что составляющие полосы люминесценции в спектре этого образца не проявляются.

Таким образом, нам не удалось наблюдать характерных отличий между спектрами фотолюминесценции образцов с различной модификацией поверхности; проявившиеся отличия, видимо, следует отнести на счет различной степени графитизации поверхности.

Дополнительно можно отметить также, что в спектре естественных алмазов нами наблюдалась еще одна

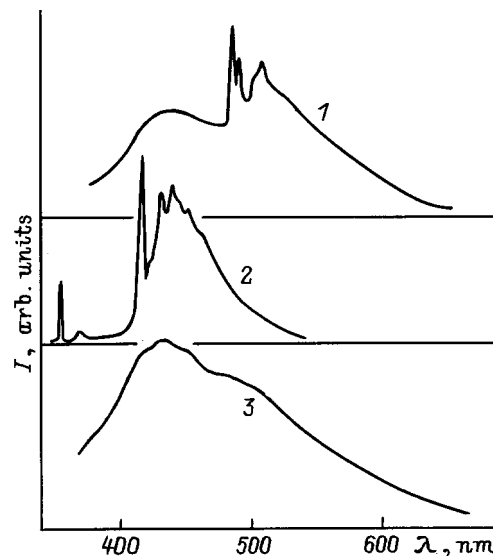


Рис. 2. Сравнение спектров фотолюминесценции синтетического (1), природного (2) и ультрадисперсного (3) алмазов при одних и тех же условиях возбуждения (337 нм).

система полос в ближней ультрафиолетовой области спектра: узкая полоса 365.5 nm и более широкая (с шириной порядка 8 nm) в области 370 nm. Система полос находится в спектре близко к использовавшейся линии возбуждения 337 nm и поэтому ее интенсивность в зарегистрированном спектре относительно интенсивности А-полосы сильно уменьшена фильтром, использовавшимся для подавления рассеянного света возбуждения. У монокристаллического природного алмаза рассеяние света существенно меньше, чем у ультрадисперсных материалов, и коротковолновые полосы удалось наблюдать со значительным отношением сигнал/шум. Нам не удалось обнаружить сообщений о наблюдении данных полос люминесценции. Возможно, этот результат представляет собой самостоятельный интерес.

Таким образом, в работе впервые исследованы спектры люминесценции ультрадисперсных алмазов и выявлены их характерные особенности.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16931-а), НТП России "Фуллерены и атомные кластеры" (грант № 96152) и гранта Аризонского университета (США).

Список литературы

- [1] Электронные и оптические процессы в алмазе / В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Е.А. Конорова. Наука, М. (1985).
- [2] Алмазы в электронной технике. Сборник статей / В.Б. Квасков. Энергоатомиздат, М. (1990).
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1974).
- [4] P.J. Dean. Phys. Rev. **A139**, 2, 588 (1965).
- [5] Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. Наук. думка, Киев (1987).
- [6] Е.В. Соболев, В.Е. Ильин, О.П. Юрьева. ФТТ **10**, 7, 1152 (1968).
- [7] Е.П. Смирнов, С.К. Гордеев, С.И. Кольцов, В.Б. Олесковский. ЖПХ **51**, 11, 2572 (1978).