

Спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции в нанокристаллах алмаза

© С.Н. Миков, А.В. Иго, В.С. Горелик*

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

E-mail: mikov@fesc.mv.ru, mikov@sv.uven.ru

(Поступила в Редакцию 17 января 1996 г.)

Зарегистрированы спектры двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДВЛ) в сине-голубом (400–500 nm) и ближнем ультрафиолетовом (300–400 nm) диапазонах для алмазных частиц со средним размером 4 nm, полученных методом детонационного синтеза из взрывчатых веществ. На основании сопоставления полученных спектров со спектрами примесной люминесценции в крупных кристаллах алмаза наблюдаемые полосы ДВЛ отнесены к дефектам "N2" и "N3", связанным с присутствием в алмазе примесей азота. Обнаружены некоторые отличительные особенности представленных спектров ДВЛ: коротковолновый сдвиг максимума и изменения в форме и ширине спектральных полос для ультрадисперсного алмаза по сравнению со спектром в объемных кристаллах.

Спектры примесной люминесценции кристаллов наряду со спектрами поглощения несут в себе важную информацию о структуре дефектов и механизмах электрон-фононного взаимодействия в этих кристаллах. Спектральные свойства поглощения и люминесценции в природных и искусственных кристаллах алмаза к настоящему времени уже достаточно хорошо изучены практически во всех спектральных диапазонах. В частности, спектры поглощения в инфракрасной области исследованы в [1], подобный обзор спектральных свойств в видимой и ближней ультрафиолетовой (УФ) области представлен в [2], спектры рекомбинационного излучения кристаллов алмаза в УФ области приведены в [3]. Характерной особенностью оптических свойств алмаза по сравнению с большинством других кристаллов является наличие люминесценции в сине-голубой и УФ области спектра, что используется, например, для определения качества алмазов.

В последнее время значительный интерес вызывают так называемые "взрывные алмазы" — ультрадисперсный алмазный порошок, получаемый методом детонационного синтеза взрывчатых веществ [4]. Проведенные рентгеноструктурные исследования [5, 6], а также изучение спектров комбинационного рассеяния света (КР) [6–8] позволили надежно идентифицировать у "взрывных алмазов" кристаллическую решетку типа алмаза. Одним из уникальных свойств этих веществ является то, что размеры частиц алмазного порошка лежат в пределах 3–6 nm.

Это обстоятельство привлекает особое внимание к исследованию данных объектов, поскольку можно предположить возникновение в них квантово-размерных эффектов. В [9], в частности, показано, что особенности спектров КР "взрывных алмазов" со средним размером порядка 4 nm могут быть объяснены размерным квантованием фононного спектра и влиянием пространственного ограничения на фотон-фононное взаимодействие.

Изучение спектров ДВЛ представляет интерес также в связи с тем, что в литературе имеется мало данных по спектрам ДВЛ алмазов, а для ультрадисперсного алмаза такие данные отсутствуют вообще.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования примесной ДВЛ в ультрадисперсных порошках "взрывных алмазов", возбуждаемой лазерным источником видимого диапазона.

1. Методика эксперимента

Для записи спектров ДВЛ образцы были приготовлены по следующей методике. Алмазный порошок тщательно перемешивался с измельченным бромидом калия (KBr), а затем смесь уплотнялась на специальном прессе. В результате воздействия на смесь порошков с усилием около 2 kN получалась таблетка диаметром 10 и толщиной 3 mm, которая и использовалась для исследований. Массовое содержание алмазного порошка в таблетке составляло около 2%. Такой способ подготовки образцов обладает определенными преимуществами по сравнению с обычной методикой записи спектров микропорошков. Матрица из KBr играет здесь роль иммерсионной среды, что в значительной степени уменьшает отражение и рассеяние света на границах частиц.

В качестве источника возбуждения в эксперименте применялся лазер на парах меди со средней мощностью излучения 3 W и двумя линиями генерации: зеленой ($\lambda = 510.6$ nm) и желтой ($\lambda = 578.2$ nm). Длительность лазерных импульсов составляла 20 ns, частота их следования — 8 kHz. Излучение, выходящее из образца, фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-2 и затем регистрировалось схемой счета фотонов. Спектры ДВЛ исследовались в двух частотных областях. При записи спектра в области 400–500 nm перед щелью монохроматора устанавливался светофильтр BG-12,

при этом возбуждение спектра осуществлялось только желтой линией (зеленая линия подавлялась фильтром, который ставился перед образцом). При записи спектра в области 300–400 nm перед щелью монохроматора устанавливался светофильтр УФС-1, а возбуждение спектра осуществлялось обеими линиями лазера. Соответствующие светофильтры использовались для предотвращения попадания возбуждающего лазерного излучения в систему регистрации. Все измерения проводились при комнатной температуре.

2. Экспериментальные результаты. Обсуждение

На рис. 1 сплошной линией показан спектр ДВЛ исследуемого образца в области 400–500 nm, пересчитанный с учетом спектральной зависимости пропускания светофильтра BG-12. Спектр представляет собой гладкую широкую полосу (ширина на полувысоте составляет около 85 nm) с максимумом при длине волны $\lambda = 440$ nm. Возрастание интенсивности излучения в области 500 nm связано с неполным подавлением зеленой линии лазера при 510.6 nm. Штриховой линией показан известный спектр люминесценции природного алмаза из работы [10]. Он имеет несколько локальных максимумов на фоне полосы шириной 90 nm, которые отсутствуют в нашем спектре. Наиболее сильный максимум интенсивности расположен при 455 nm. Вторым отличием полученного нами спектра от известного [10], соответствующего крупному кристаллу, является общий сдвиг контура спектра в коротковолновую область.

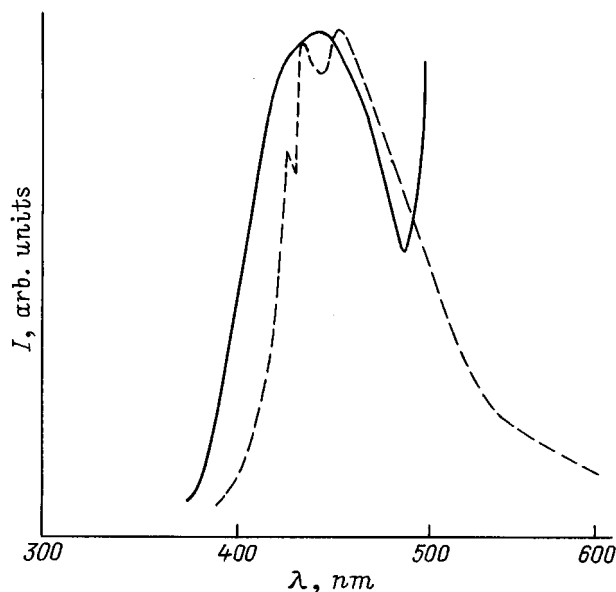


Рис. 1. Спектр ДВЛ алмазных частиц со средним размером 4 nm в области 400–500 nm при возбуждении желтой линией лазера 578.2 nm (сплошная линия); штриховой линией обозначен спектр люминесценции дефекта "N3" крупного алмаза из работы [10]

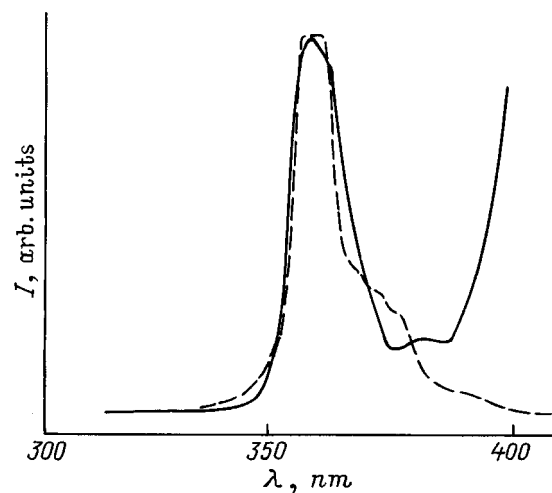


Рис. 2. Спектр ДВЛ алмазных частиц со средним размером 4 nm в области 300–400 nm при одновременном возбуждении двумя линиями лазера с $\lambda = 510.6$ и 578.2 nm (сплошная линия); штриховой линией показан спектр, рассчитанный для дефекта "N2" по теории [2].

Известно [2], что люминесценция в этой области спектра в алмазе обусловлена электронными переходами между дважды вырожденным возбужденным состоянием (E_1) и основным невырожденным состоянием (A_1) дефекта "N3", имеющего C_{3v} симметрию. Такие дефекты состоят из трех атомов азота, заместивших углерод в вершинах элементарной ячейки и связанных либо с общим атомом углерода, либо с общей вакансией. Возбуждение электронной подсистемы дефекта приводит к некоторой дисторсии решетки в области дефекта, а именно к некоторому сдвигу атомов от первоначального положения равновесия. Направление сдвига определяется уменьшением δE энергии системы. Величина δE и энергия колебаний решетки $h\nu$ определяют фактор Хуанга–Рис $S = \delta E/h\nu$, который, согласно теории [2], связывает вид спектральной формы линии люминесценции с природой конкретного дефекта. Положение линии определяется энергией (длиной волны) бесфононного перехода, которая в свою очередь связана с природой дефекта.

Близкое расположение и подобие формы спектральной линии, полученной в нашем эксперименте, по сравнению с известной линией, соответствующей дефекту "N3" в крупном алмазе, позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая линия относится к этому типу дефекта. Отсутствие локальных максимумов на спектральной кривой, представленной в данной работе, может быть объяснено, по-видимому, либо некоторым нагревом образца под воздействием лазерного излучения, либо присутствием дефектов кристаллической структуры. Другим отличием спектра от известного спектра крупного кристалла является заметный сдвиг коротковолнового края на 20 nm в сторону более высоких частот.

На рис. 2 сплошной линией представлен спектр ДВЛ образца в области 300–400 nm, пересчитанный с учетом спектральной зависимости пропускания светофильтра УФС-1. Спектр содержит отчетливый максимум при $\lambda = 356$ nm и слабый максимум при $\lambda = 380$ nm. Ширина линии на полувысоте максимума с $\lambda = 356$ nm составляет 16 nm. Данную спектральную линию можно связать с дефектом "N2", который образуется замещением двух смежных атомов углерода, расположенных на телесной диагонали, атомами азота. Согласно [11], такой дефект обладает симметрией D_{3d} и имеет два дипольных перехода с длинами волн бесфононных переходов 317 и 330 nm.

Следует отметить, что определенные нами в эксперименте положение линии ДВЛ и ее относительно небольшая ширина не согласуются с данными работы [11], в которой вычислены положение уровней энергии дефекта и величина электрон-фононного взаимодействия. Если для оценки энергии фононов взять фононы, имеющие наибольшую плотность состояний в алмазе ($h\nu = 0.155$ и 0.112 eV), то представленный здесь экспериментальный спектр люминесценции в области 300–400 nm можно описать, пользуясь теорией [2], контуром с $S = 0.5$ и длиной волны бесфононного перехода 344 nm (штриховая кривая на рис. 2). Это соответствует слабой ян-теллеровской релаксации ($S \leq 1$). В работе [11], где представлены спектры люминесценции крупных алмазов при однофотонном возбуждении, напротив, факторы Хуанга-Рис для двух указанных линий оценены как достаточно большие ($S \sim 10$).

Таким образом, в данной работе с использованием методики двухфотонного возбуждения впервые проведено исследование спектров двухфотонно-возбуждаемой люминесценции для ультрадисперсных порошков "взрывных алмазов" в ближней ультрафиолетовой и синей областях спектра. Показано, что алмазные частицы со средним размером 4 nm проявляют люминесцентные свойства, характерные для крупных кристаллов алмаза, однако имеются определенные отличия в положении и форме соответствующих спектральных линий для ультрадисперсных алмазных порошков и крупных монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 97-02-16710 и 98-02-03327).

Список литературы

- [1] С.А. Klein, Т.М. Hardnett, С.Д. Robinson. Phys. Rev. **B45**, 22, 12854 (1992).
- [2] G. Davies. Rep. Prog. Phys. **44**, 787 (1981).
- [3] Оптические свойства полупроводников. Справочник / Под ред. М.П. Лисицы. Наук. думка, Киев (1987). 607 с.
- [4] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. ДАН **302**, 611 (1988).
- [5] М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов, З.Х. Валиуллова. Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 1, 191 (1994).

- [6] M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, H. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani. Appl. Phys. Lett. **67**, 5, 694 (1995).
- [7] E.D. Obraztsova, K.G. Korotushenko, S.M. Pimenov, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.I. Konov, E.N. Loubnin. Nanostruct. Mater. **6**, 827 (1995).
- [8] С.Н. Миков, А.В. Иго, В.С. Горелик. ФТТ **37**, 10, 3033 (1995).
- [9] В.С. Горелик, А.В. Иго, С.Н. Миков. ЖЭТФ **110**, 6, 2141 (1996).
- [10] G. Davies. Proc. Roy. Soc. **A336**, 507 (1974).
- [11] G. Davies, M.H. Nazare. Proc. Roy. Soc. **A365**, 75 (1979).