

УДК 535.361

## СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

С. Н. Миков, И. П. Пузов, В. С. Горелик

*Сообщается о возрастании со временем интенсивности фотолюминесценции ультрадисперсного алмаза под действием непрерывного лазерного излучения. Одновременно с ростом интенсивности фотолюминесценции в спектре появляется линия комбинационного рассеяния света, соответствующая фундаментальному колебанию алмаза. Предполагается, что наблюдаемые изменения в оптических спектрах связаны с фотоиндуцированными процессами, происходящими на поверхности ультрадисперсных частиц.*

В последнее время возрастает интерес к исследованиям оптических свойств нанокристаллических систем. Он связан с установлением фундаментальных закономерностей в колебательных спектрах нуль-мерных кристаллов ("квантовых точек") [1, 2]. Примером систем, в которых используются ультрадисперсные кристаллические частицы, являются специально легированные стекла, применяемые для создания некоторых абсорбционных фильтров (см., например, обзор [3]). Повышенное внимание к данным материалам связано как с успехами в технологии их получения, так и с перспективами использования в составе устройств, которые могут иметь совершенно новые характеристики. В частности, большое внимание привлекают материалы, имеющие в своем составе нанокристаллические объекты, люминесценция которых соответствует коротковолновой области видимого спектра (алмаз,  $SiC$ ,  $ZnS$  и другие). Предполагается, что ультрадисперсные алмазы, произведенные в результате детонационного синтеза, найдут в будущем различные применения: в составе абразивов для полупроводникового

производства, в качестве наполнителя для упрочнения полимеров и резин, смазочного материала для жестких дисков компьютеров [4].

При изучении нанокристаллических систем было обнаружено, что длительное лазерное возбуждение образцов приводит во многих случаях к заметным изменениям интенсивности фотолюминесценции (ФЛ). Так, например, наблюдалось тушение ФЛ частиц  $CdS$  в стеклянных матрицах, обусловленное фотохимической деградацией [5]. В работе [6] установлено, что интенсивность ФЛ образцов пористого кремния уменьшалась при облучении в вакууме. Однако при облучении на воздухе ФЛ возрастала более чем на порядок; при этом голубой сдвиг спектра достигал  $70 \text{ нм}$ . Имеются и другие работы, в которых сообщается о зависимости интенсивности ФЛ нанокристаллических образцов от времени облучения лазером. Таким образом, фотостимулированные процессы должны учитываться при описании люминесценции в нанокристаллических структурах. С этими процессами тесно связаны также возможности практического использования наноразмерных объектов.

В данной работе исследовалась кинетика фотолюминесценции (ФЛ) ультрадисперсных частиц алмаза в матрице  $KBr$  при непрерывном возбуждении лазерным излучением с относительно низкой плотностью мощности.

Нами были изучены оптические спектры ультрадисперсного алмаза (УДА). УДА представляет собой порошок алмаза с характерным размером частиц около  $4 \text{ нм}$ , изготовленный методом детонационного синтеза. Образцы для исследования были приготовлены с использованием методики таблетирования. В качестве матрицы использовался  $KBr$ . Образцы представляли собой таблетки диаметром 3 или  $10 \text{ мм}$ , толщиной от  $1.5$  до  $3 \text{ мм}$  с массовым содержанием порошка УДА в интервале  $1 - 10\%$ .

Регистрация спектров осуществлялась на установке ДФС-52 по схеме "на отражение". Для возбуждения оптических спектров использовалось непрерывное излучение с  $\lambda = 532 \text{ нм}$  лазера ЛТН-402А. Возбуждающее излучение направлялось на поверхность таблетки под углом  $45^\circ$ . Размер облучаемой лазером поверхности регулировался фокусировкой излучения. Диаметр фокального пятна изменялся в диапазоне  $0.5 - 1.5 \text{ мм}$ , что соответствовало плотностям мощности  $10 - 100 \text{ Вт/см}^2$ . Рассеянное излучение фокусировалось на входную щель двойного монохроматора. После монохроматора излучение регистрировалось ФЭУ-79 в режиме счета фотонов.

В спектре ФЛ исследованных образцов (рис. 1) наблюдалась широкая полоса в области  $13000 - 18500 \text{ см}^{-1}$  ( $550 - 700 \text{ нм}$ ), что согласуется с данными работы [7]. Такая полоса наблюдается для пленок, содержащих наночастицы углерода как в виде графита,

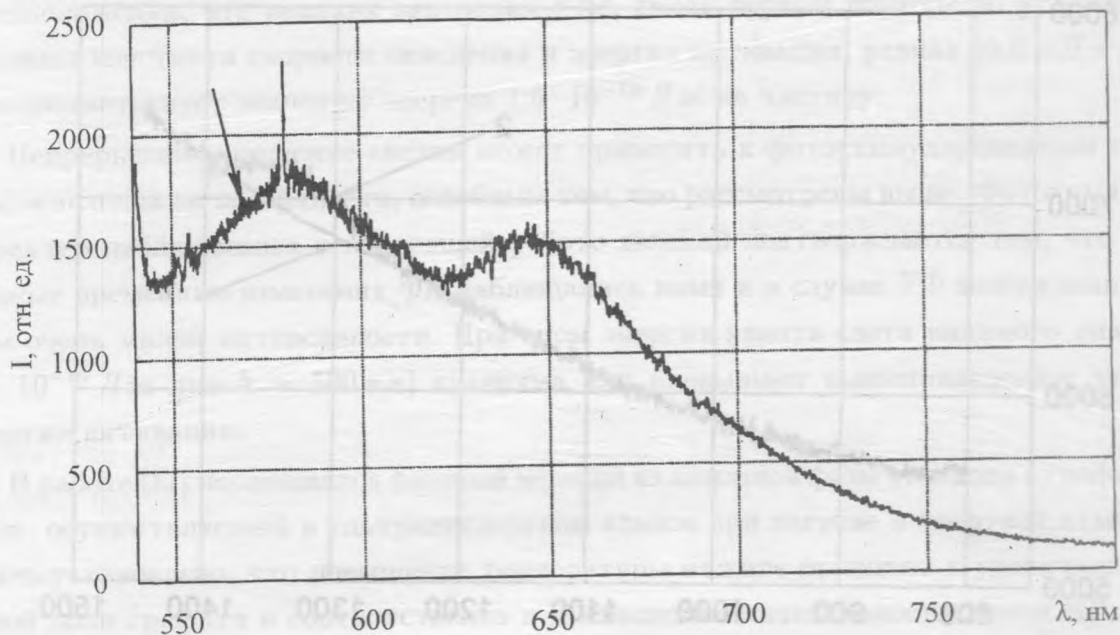


Рис. 1. Спектр фотолуминесценции ультрадисперсного алмаза. Стрелкой отмечено положение линии КР алмаза.

так и в виде алмаза [7].

При исследовании временной зависимости спектра ФЛ было обнаружено, что при постоянном уровне возбуждения интенсивность полосы ФЛ со временем значительно возрастает (изменение до 100%), причем для достижения максимального значения интенсивности необходимо проводить облучение образца в течение нескольких часов. Одновременно с ростом ФЛ на фоне широкой полосы появляется небольшой пик в районе  $1330 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2), который в работах [4, 7, 8] отнесен к линии комбинационного рассеяния (КР) нанокристаллического алмаза. При изменении плотности мощности возбуждающего излучения от 10 до  $100 \text{ Вт/см}^2$  изменения в интенсивности составляют не более 10%. С ростом уровня возбуждения длительность разгорания ФЛ на начальном участке кривой несколько уменьшается. Следует заметить, что после достижения максимума во временной зависимости ФЛ наблюдалось небольшое уменьшение интенсивности: в течение 1 часа интенсивность падала на 2 – 3 %. Такой ход кинетики изменения ФЛ характерен для большинства исследованных образцов.

Для объяснения причин, приводящих к наблюдаемым эффектам, обратимся к рас-

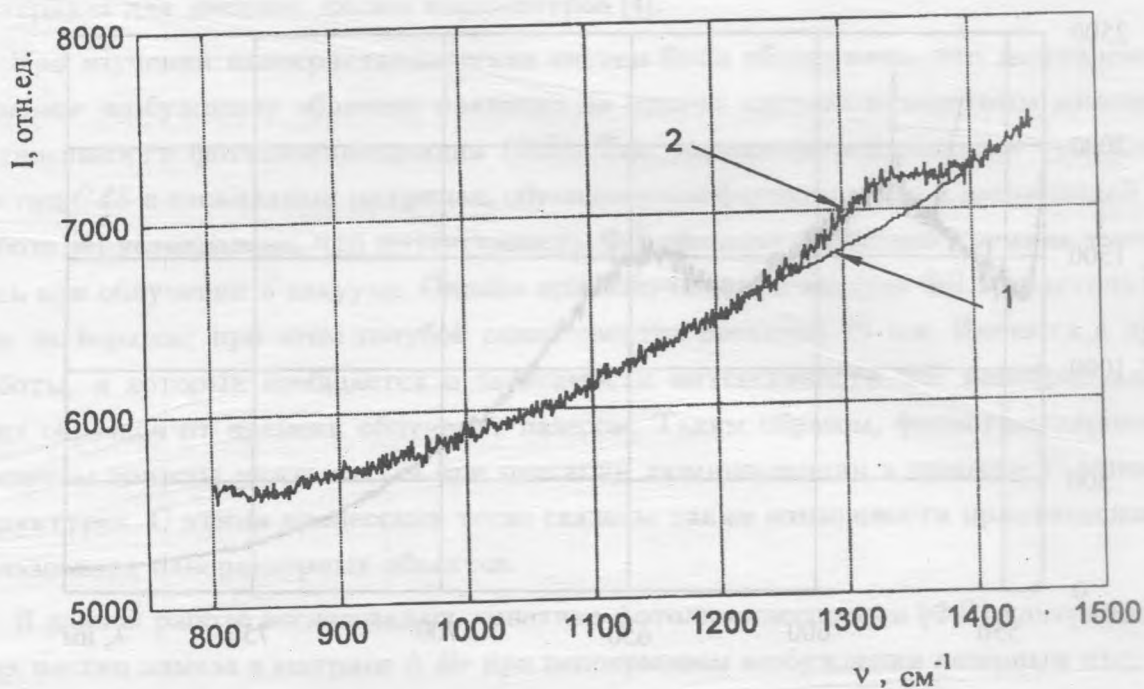


Рис. 2. Участок спектра фотолуминесценции ультрадисперсного алмаза; характерный пик КР нанокристаллического алмаза выделен с учетом вклада собственно фотолуминесценции (1) в наблюдаемую спектральную зависимость (2).

смотрению процессов, которые могут происходить на поверхности наночастиц алмаза под действием лазерного излучения.

В работе [9] на основе данных электронно-микроскопических исследований и рентгеновского анализа показано, что полученная в результате детонационного синтеза алмазная паста содержит алмазные частицы размером в несколько нанометров и имеет в своем составе наряду с микрокристаллитами алмаза углеродные цепочки и аморфную углеродную фазу. Согласно [9, 10], паста является гетерогенной системой и состоит на 95% из углерода, 4% – кислорода и прочих элементов (менее 1%). По данным спектроскопии [9], которые относятся к поверхностному слою в 1 нм, элементный состав макрочастиц пасты следующий: C – 95%, N – 3%, O – 2%.

В работе [10] изучены процессы окисления частиц ультрадисперсного алмаза (УДА) при одновременном действии на них сильных кислот и нагрева образцов. Изменение в распределении частиц по размерам в ходе этих процессов, контролируемое по данным малоуглового рентгеновского рассеяния и адсорбционным кривым, указывает на

сложный характер и определенную последовательность процессов окисления. Там же в предположении, что реакция окисления УДА имеет первый порядок по углероду, вычислены константа скорости окисления и энергия активации, равная  $95.6 \text{ кДж/моль}$ , что соответствует значению энергии  $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$  на частицу.

Непрерывное освещение светом может приводить к фотостимулированным процессам окисления на поверхности, подобным тем, что рассмотрены выше. Фотохимический характер наблюдаемых в настоящей работе явлений подтверждается тем, что аналогичные временные изменения ФЛ наблюдались нами и в случае УФ возбуждения лазером очень малой интенсивности. При этом энергия кванта света видимого диапазона ( $4 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$  для  $\lambda = 500 \text{ нм}$ ) сравнима или превышает вышеприведенное значение энергии активации.

В работе [11] исследовался фазовый переход из алмазной фазы углерода в графитовую фазу, осуществляемый в ультрадисперсном алмазе при нагреве в инертной атмосфере. Было установлено, что повышение температуры отжига приводит к увеличению массовой доли графита и соответственно к уменьшению интенсивности линии КР алмаза ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ). Такой процесс графитизации в нашем случае маловероятен в силу того, что с увеличением дозы облучения интенсивность КР линии алмаза, напротив, возрастает.

Можно предложить два возможных механизма для объяснения наблюдаемых в данной работе временных изменений оптических спектров.

Возможным объяснением усиления фотолюминесценции и появления линии КР алмаза может быть фотостимулированный фазовый переход неалмазной фазы наночастиц в алмаз. При этом перестройка структуры, в первую очередь, должна касаться поверхности частиц ультрадисперсного алмаза.

Существенную роль в наблюдаемых фотоиндуцированных явлениях могут играть также кислород и связанные с ним процессы окисления. В результате процессов окисления углерода неалмазной фазы вблизи поверхности должно происходить увеличение интенсивности ФЛ и появление спектра КР алмазного типа.

Для проверки второй гипотезы нами были проведены дополнительные эксперименты при помещении анализируемых образцов в вакуумную камеру ( $10^{-4} \text{ мм рт.ст.}$ ). При этом было обнаружено, что вид кинетических кривых не изменился. Это свидетельствует о предпочтительности первой из высказанных нами гипотез для объяснения наблюдаемого эффекта.

Таким образом, в данной работе было обнаружено увеличение интенсивности со временем (6 – 7 часов) в два раза для фотолюминесценции ультрадисперсных частиц

алмаза, помещенных в матрицу из *KBr*. Возбуждение спектров осуществлялось непрерывным излучением второй гармоники лазера *YAG:Nd<sup>3+</sup>* ( $\lambda = 532$  нм) при плотности мощности  $10 - 100$  Вт/см<sup>2</sup>. Кроме того, при этом обнаружилось увеличение интенсивности полосы КР алмазной фазы. Наблюдаемые явления объяснены модификацией приповерхностных слоев углеродных микрочастиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 97-02-16710 и 98-02-03327).

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Richter H., Wang Z. P., Ley L. *Solid State Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [2] Campbell I. H., Fauchet P. M. *Solid State Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [3] Yoffe A. D. *Adv. Phys.*, **42**, 173 (1993).
- [4] Yoshikawa M., Mori Y., Obata H. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, N 5, 694 (1995).
- [5] Yang Y., Chen Y., Lee Y., Liu L. *J. Appl. Phys.*, **76**, 3041 (1994).
- [6] Suemune I., Noguchi N., Yammanishi M. *Jap. J. Appl. Phys.*, **31**, L494 (1992).
- [7] Obraztsova E. D., Korotushenko K. G., Pimenov S. M. et al. *Nanostruct. Materials*, **6**, 827 (1995).
- [8] Миков С. Н., Иго А. В., Горелик В. С. *ФТТ*, **37**, N 10, 3033 (1995).
- [9] Гусева М. Б., Бабаев В. Г., Хвостов В. В., Валиуллова З. Х. *Изв. АН, серия физ.*, **58**, N 1, 191 (1994).
- [10] Губаревич Т. М., Кулагина Ю. В., Полева Л. И. *Сверхтвердые материалы*, N 3, 34 (1993).
- [11] Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я. и др. *ФТТ*, **39**, N 6, 1125 (1997).

Поступила в редакцию 15 июня 1998 г.