

05;07;12

Двухфотонно-возбуждаемая флуоресценция в ультрадисперсных алмазных порошках

© А.М. Агальцов, В.С. Горелик, И.А. Рахматуллаев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
117924, Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 4 июля 1996 г.)

Исследованы спектры двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДВФ) в ближней ультрафиолетовой области в алмазных порошках с размерами частиц 20–40 Å, полученных методом детонационного синтеза. Проведено сравнение спектров ультрадисперсных алмазных порошков со спектром монокристалла алмаза. Показано, что на основе предложенного метода может быть осуществлено детектирование ультрадисперсных алмазов в количестве до 10^{-12} g.

Введение

Свойства спектров поглощения и люминесценции в природных и искусственных кристаллах алмаза к настоящему времени уже изучены в широком спектральном диапазоне. В частности, спектры поглощения в инфракрасной области исследовались в работе [1]. Подробный обзор спектральных свойств в видимой и ближней ультрафиолетовой области представлен в работе [2]. Получение спектров люминесценции в порошках алмаза, как правило, затруднено из-за сильного тушения люминесценции на примесных центрах и структурных дефектах. В последнее время был предложен новый метод фотовозбуждения люминесценции основанный на использовании импульсно-периодических лазерных источников света и явления двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (ДВФ) [3–5]. В частности, в работе [4] было показано, что весьма эффективным для двухфотонного возбуждения люминесценции в кристаллах с малым квантовым выходом является лазер на парах меди, работающий с большой частотой следования коротких и достаточно мощных импульсов генерации. Ранее [6,7] таким методом были получены спектры ДВФ в монокристаллах алмаза. Характерной особенностью оптических свойств алмаза является наличие люминесценции в сине-голубой области спектра, которая используется, в частности, для диагностики качества алмазов и их детекции в гетерогенных системах.

В последнее время значительный интерес среди исследователей привлекают ”взрывные алмазы” — ультрадисперсный алмазный порошок, получаемый методом детонационного синтеза взрывчатых веществ [8]. Проведенные рентгеноструктурные исследования [9,10] и анализ спектров комбинационного рассеяния света [11] позволили надежно идентифицировать у ”взрывных алмазов” кристаллическую решетку алмаза. Одним из уникальных свойств этих веществ, является то, что размеры алмазных частиц порошка лежат в пределах 20–40 Å.

В данной работе сообщается о спектре ДВФ в ультрадисперсном порошке алмаза при его возбуждении

импульсно-периодическом источником света и установлены пороговые количества алмазного порошка, которые могут быть детектированы на основе предлагаемого метода.

Методика эксперимента

Для возбуждения ДВФ использовался лазер на парах меди со средней мощностью 3 W в двух линиях генерации: зеленой ($\lambda = 510.6$ nm) и желтой ($\lambda = 578.2$ nm). Длительность лазерных импульсов составляла 20 ns, частота их следования 8 kHz.

Регистрация спектров проводилась по схеме ”на отражение”, детально описанной ранее в работах [6,7]. Перед исследуемым объектом устанавливался абсорбционный светофильтр ЖС-7 для удаления линий разряда газовой среды лазера. Возбуждающее излучение направлялось на поверхность образца в виде пятна размером 10 μ m. Вторичное излучение, возникающее в образце, собиралось на входной щели монохроматора МДР-2. Перед щелью монохроматора устанавливался абсорбционный светофильтр УФС-1, ослабляющий лазерное излучение и пропускающий излучение ультрафиолетового диапазона.

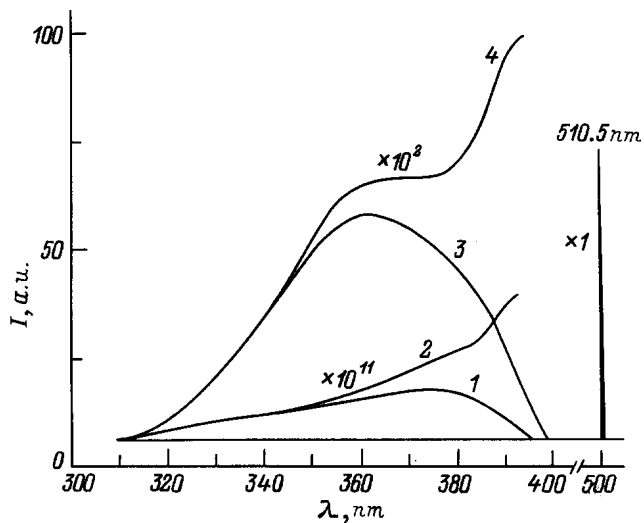
Для записи спектров ДВФ образцы были приготовлены по следующей методике: алмазный порошок тщательно перемешивался с измельченным бромистым калием, а затем смесь спрессовывалась на специальном прессе. В результате воздействия на смесь порошков с усилием около 2 kN получалась таблетка диаметром 10 mm и толщиной 3 mm, которая и использовалась для исследований. Содержание алмазного порошка в таблетке составляло 0.01–1%. Такой способ подготовки образцов предотвращает их разрушение под действием интенсивного лазерного излучения и позволяет проводить измерения при световой плотности мощности на поверхности образца до 10^7 W/cm².

Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рисунке приведен наблюдаемый спектр ДВФ ультрадисперсного порошка алмаза в бромистом калии с концентрацией 0.01% (кривая 1). Кривая 2 иллюстрирует этот же спектр, исправленный с учетом спектральной кривой пропускания фильтра УФС-1, расположенного перед щелью монохроматора. Кривыми 3 и 4 для сравнения представлены спектры ДВФ естественного монокристалла алмаза (кривая 3 — наблюдаемый спектр ДВФ монокристалла алмаза, кривая 4 — этот же спектр, исправленный с учетом спектральной кривой пропускания фильтра УФС-1), исследованного ранее в работе [7]. Как видно из рисунка (кривая 2), для алмазного порошка наблюдается монотонное возрастание интенсивности в области 320–380 нм. В случае монокристалла алмаза (кривая 4) также наблюдается монотонное возрастание интенсивности в области 320–360 нм, кроме того, в спектре кристалла алмаза на участке 360–375 нм имеется небольшое плато. Как показывает рисунок (кривые 2 и 4), спектры ДВФ алмазных образцов отличаются формой и интенсивностью. Интегральная интенсивность ДВФ порошка алмаза (кривая 2) меньше интенсивности ДВФ монокристалла алмаза (кривая 4) в 10^9 раз.

Для установления эффективности преобразования возбуждающего излучения в ультрафиолетовой флуоресценции нами были записаны в одиноковых условиях линия возбуждающего излучения ($\lambda = 510.6$ нм), ослабленная фильтрами НС-9, НС-10, НС-12, НС-13, и спектр ДВФ



Наблюдаемый спектр ДВФ ультрадисперсного порошка алмаза в матрице из бромистого калия с концентрацией 0.01% (1), спектр ДВФ ультрадисперсного порошка алмаза в матрице из бромистого калия с концентрацией 0.01%, исправленный с учетом спектральной кривой пропускания фильтра УФС-1 (2), наблюдаемый спектр ДВФ монокристалла алмаза [7] (3) и спектр ДВФ монокристалла алмаза [7], исправленный с учетом спектральной кривой пропускания фильтра УФС-1 (4). Все спектры ДВФ в исследуемых образцах получены при температуре $T = 300$ К.

алмазного порошка. На основе проведенных измерений было установлено, что коэффициент преобразования по интегральной интенсивности возбуждающего излучения в ДВФ для алмазного порошка в матрице из бромистого калия при концентрации алмаза 0.01% составляет $\sim 10^{-9}$.

Известно, что в кристаллах алмазов могут присутствовать А-дефекты, обусловленные замещением двух смежных атомов углерода, расположенных на телесной диагонали, атомами азота. Край соответствующей полосы поглощения находится вблизи 320 нм.

Близкое расположение и подобие формы спектральной линии полученной в нашем эксперименте с известной линией, соответствующей А-дефекту, позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая линия относится к этому типу дефекта. Важно отметить, что сигнал флуоресценции в ультрадисперсном порошке существенно слабее, чем в монокристалле. Это связано в первую очередь с малым количеством алмазов, находящихся в матрице (0.01%). Кроме того, в ультрадисперсном образце происходит более активное тушение флуоресценции на примесных центрах и структурных дефектах.

На основе проведенных экспериментов можно оценить предельно малое количество алмазного порошка, которое может быть детектировано предлагаемым методом. Размер лазерного пятна на образце составлял ~ 10 мкм, а глубина проникновения возбуждающего излучения в вещество ~ 100 мкм. При этом количество алмазного порошка в матрице бромистого калия с концентрацией 0.01%, при котором удалось зарегистрировать спектр ДВФ, составило $\sim 10^{-12}$ г.

Заключение

Таким образом, на основе методики двухфотонного возбуждения получены спектры ДВФ ультрадисперсных порошков "взрывных алмазов" в ближней ультрафиолетовой области спектра. Измерен интегральный коэффициент преобразования возбуждающего излучения в ДВФ, составляющий $\sim 10^{-9}$. Показано, что алмазные частицы размером 40 Å проявляют люминесцентные свойства, характерные для крупных кристаллов алмаза. На основе данной методики исследовано предельно малое количество ультрадисперсного алмазного порошка ($\sim 10^{-12}$ г). Эти данные открывают перспективы для обнаружения и анализа следов алмаза в нейтральных матрицах, а также в гетерогенных соединениях.

Список литературы

- [1] Klein C.A., Hardnett T.M., Robinson C.J. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. N 22. P. 12854–12863.
- [2] Davies G. // Rep. Prog. Phys. 1981. Vol. 44. P. 787–830.
- [3] Горелик В.С., Жаботинский Е.А. // Квантовая электроника. 1993. Т. 20. № 11. С. 1111–1113.
- [4] Гаряев П.П., Горелик В.С., Козулин Е.А. и др. // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. № 6. С. 603–604.

- [5] Горелик В.С., Кекелидзе Г.Н., Прохоров К.А. // КСФ. 1990. № 11. С. 5–7.
- [6] Gorelik V.S., Agaitzov A.M., Ziobina L.I.I. // Molecular Struct. 1992. N 266. P. 121–124.
- [7] Агальцов А.М., Бростюк В.В., Горелик В.С., Рахматуллаев И.А. // Тез. докл. V Межреспуб. конф. "Перспективы применения алмазов в технике и электронике". М., 1995. С. 13–14.
- [8] Лямкин А.И., Петров Е.А., Еришов А.П. и др. // ДАН СССР. 1988. Т. 303. С. 611.
- [9] Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 1. С. 191–194.
- [10] Губаревич Т.М., Кулагина Ю.Е., Полева Л.И. // Сверхтвердые материалы. 1993. № 3. С. 35–41.
- [11] Obrazisova E.D., Korotushenko K.G. et al. // Nanostruct. Mat. 1995. Vol. 6. P. 827–830.