

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ АЛМАЗА

Кудряшова К.А., Васильев Е.А.

Санкт-Петербургский Горный университет, Санкт-Петербург, Россия,
s190161@pers.spmi.ru, Vasilev_EA@pers.spmi.ru

Фотолюминесцентная спектроскопия имеет фундаментальное значение для изучения реальной структуры алмазов, поскольку позволяет выявлять дефекты кристаллической структуры алмаза, зачастую никак не проявляющиеся в морфологии и окраске кристаллов. Изучение дефектов расширяет возможности определения условий роста алмаза и истории его образования и постростовых изменений.

Цвет фотолюминесценции

При облучении ультрафиолетовыми лучами алмазы могут светиться синим, жёлтым, жёлто-зелёным, розовым, оранжевым, оранжево-красным, иногда почти белым цветом. В алмазах, светящихся синим цветом, в спектре излучения при комнатной температуре выделяется головная линия 415 нм, в алмазах с голубой люминесценцией наблюдается также полоса с максимумом в области 470 нм. Центры, ответственные за эту люминесценцию, ориентированы вдоль $\langle 111 \rangle$. В спектрах излучения алмазов, люминесцирующих жёлтым цветом, головной является линия 503.8 нм при $T=77$ К, сопровождающаяся системой ряда линий. Центры, ответственные за эту систему линий, ориентированы вдоль $\langle 110 \rangle$. Нередко наряду со сравнительно простыми спектрами люминесценции в алмазах наблюдаются очень сложные электронные спектры с несколькими системами линий и полос, соотношение интенсивности которых обуславливает различные цвета свечения, наблюдаемые визуально. В некоторых кристаллах алмаза, особенно в выпиленных из них пластинах, хорошо виден зональный характер свечения [Орлов, 1984].

Основные системы фотолюминесценции и их природа

Природные алмазы содержат множество примесей и дефектов ростовой природы. После окончания роста кристаллы подвергаются естественному отжигу, пластической деформации, облучению. Все особенности ростовой природы и от вторичных процессов на спектрах фотолюминесценции отражаются в виде характеристических максимумов (пигов) и их систем.

Главным *примесным* атомом в структуре алмаза является азот (N), образующий более двадцати различных центров. К основным азотным дефектам относятся C-, A-, B_1 -, B_2 -, N3-центры, первые четыре

обладают характерными спектрами ИК-поглощения в однофононной области. N3-центр (415.2 нм) является одним из наиболее изученных дефектов, поскольку связанные с ним поглощение и голубая люминесценция доминируют в спектрах многих природных алмазов, в особенности содержащих B-дефекты, по отношению к которым N3-центры являются дополнительными. Центр N3 образован тремя замещающими атомами азота и вакансией (N_3V). Среди азотсодержащих центров можно выделить N3 (503.2 нм) и N4 (496.2 нм), которые схожи по электронной структуре и возникают при захвате вакансий A- и B_1 -дефектами, соответственно (VN_2V структура). Дефекты N3 и N4 могут возникнуть также в результате облучения или отжига [Квасков, 1997; Zaitsev, 2001].

В природных алмазах нередко также встречаются системы фотолюминесценции, ассоциирующие с Ni, например, S1, S3, 700, 787 нм. Одним из простейших дефектов выступает ион Ni^{+} в положении дивакансии, который выявляется по дублету 883.15/884.85 нм [Zaitsev, 2001].

Под действием температуры (*отжига*), радиационного *облучения* или *пластической деформации*, сопровождающих процесс роста кристаллов, возникают собственные дефекты – вакансии, междоузельные атомы и их комплексы. К таким дефектам относятся: GR1–GR8, ND1, TR12–TR17 и др. Центр GR1 (740.9 и 744.4 нм) представляет собой нейтральную вакансию V^0 и возникает при облучении алмазов любого типа. Концентрация GR1 дефектов линейно зависит от дозы облучения. В спектре фотолюминесценции кристаллов, подвергшихся пластической деформации, наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом 730 нм [Квасков, 1997].

Методика исследований

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) при температуре 77 К (температуре жидкого азота) регистрировались на спектрометре InVia (Renishaw) с лазерами 405, 450, 488, 787 нм; при комнатной температуре – на люминесцентном спектрометре FluorologFL3 с возбуждением Хе лампой. Исследование люминесценции проводилось на аппарате ALROSA DIAMOND INSPECTOR VIEW PRO в двух диапазонах УФ излучения LWUV, SWUV.

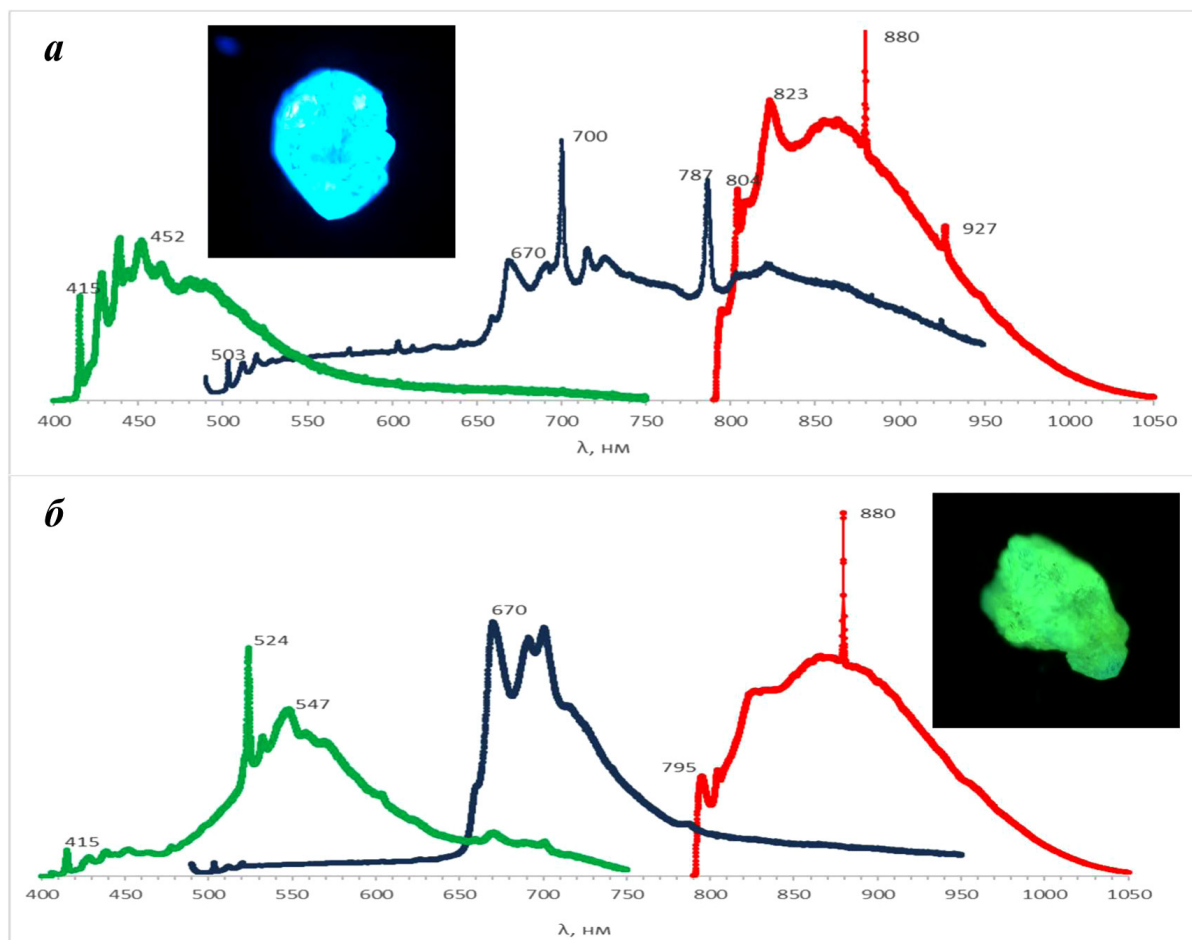


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов алмаза с синей (а) и зелёной (б) люминесценцией (зелёным показан спектр при возбуждении лазером 405 нм, синим – лазером 488 нм, красным – лазером 787 нм) при 77 К. Относительные интенсивности ФЛ изменены для наглядности

Результаты изучения

Основными системами люминесценции в изученных алмазах являются: система **H3**, линия **700 нм** и линия **787 нм** (см. рис. 1 а), указывающие на высокую концентрацию примесных азотсодержащих и никелевых дефектов; а также линия **612 нм** и линия **933 нм**. Характерно, что интенсивность пика 700 нм на спектре люминесценции положительно коррелирует с общим содержанием азота (N) в кристаллах, которое было определено методом ИК-спектроскопии. В кристаллах с высоким содержанием азота наблюдается низкая интенсивность центров люминесценции H3 (происходит тушение люминесценции).

В спектрах некоторых кристаллов алмаза встречается также пик **575 нм**, структурно выражающийся атомом азота, смещённым в направлении $\langle 100 \rangle$ вблизи вакансии, расположенной в центре тетраэдра. Центр возникает в алмазах в результате радиационного облучения или отжига. Также в исследованных алмазах встречается собственный центр **GRI**. Помимо никелевых центров 700 нм и 787 нм наблюдается

дублет **883/885 нм**; установлено, что он возникает непосредственно после облучения ионами Ni [Orwa et al., 2010]. В некоторых кристаллах регистрируется система с максимумом **670 нм** (см. рис. 1 б), появление которой, по-видимому, присуще кристаллам алмаза, имеющим высокую степень агрегации азота.

Заключение

Для комплексного изучения фотолюминесценции кристаллов алмаза необходимо использовать различные условия возбуждения. В спектрах люминесценции проявляются дефекты кристаллической структуры, набор которых позволяет восстановить условия образования и постростовых воздействий на кристаллы. Установлено, что изученные алмазы характеризуются значительным разнообразием центров люминесценции. Информативным, но пока слабо исследованным остается диапазон 800–1100 нм, в котором проявляются дефекты, специфические для алмазов, выросших в разных условиях, имеющих примесь Ni (дублета 883/885 нм), подвергнутых пластической деформации и облучению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квасков В.Б. (ред.). Природные алмазы России: Научно-справ. изд. М.: ПОЛЯРОН, 1997. 304 с.
2. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М.: Наука, 1984. 170 с.
3. Orwa J., Aharonovich I., Jelezko F., Balasubramanian G., Balog P., Markham M et al. Nickel related optical centres in diamond created by ion implantation // Journal of applied physics. 2010. V. 107(9). P. 093512.
4. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2001. 502 p.