

02

Трёхмерная микроспектроскопия оптических центров в цветных природных алмазах

© Е.Н. Римская¹, Е.В. Кузьмин¹, П.А. Данилов¹, Г.Ю. Криулина², Д.А. Помазкин¹, С.И. Кудряшов¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева,
119991 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

e-mail: romehelen@gmail.com

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

В окончательной редакции 29.12.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Проведено исследование трехмерной фотолюминесценции природных алмазов двух типов, отличающихся по морфологии и поглощению в инфракрасном диапазоне. Показано, что в зависимости от типа и концентрации азотных дефектов в природном алмазе положение максимума полосы поглощения может сдвигаться, что определяет розовую или коричневую окраску алмазов. Приведены результаты исследования спектров фотолюминесценции на двух длинах волн накачки (488 и 532 нм), которые позволяют определить оптические центры, вносящие вклад в окраску алмазов. Показано, что в натуральных цветных алмазах в результате пластической деформации возникают сложные азотные дефекты, определяющие свойства алмаза.

Ключевые слова: природные алмазы, центры окраски, фотолюминесценция, кристаллические дефекты.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.54997.4-23

Введение

Нанесение уникальной фотолюминесцентной метки (QR-code) на бриллианты и драгоценные камни пользуется повышенным спросом у производителей всего мира в целях защиты от подделок и отслеживания [1]. Ультракороткие лазерные импульсы позволяют маркировать прозрачные материалы, однако остается проблема обеспечения безопасности микроструктуры природного алмаза [2]. Многие основные физические вопросы, связанные с возникновением и ростом микроструктур в объеме кристаллов алмаза, еще требуют более глубокого изучения. Помимо самой структуры алмаза, большое влияние на его свойства оказывает распределение природных центров окраски, дефектов и включений, присутствующих как на поверхности, так и в объеме алмаза. Одной из основных проблем является неизвестное начальное распределение примесей азота, которые могут быть как мало-, так и высокоагрегированными и могут быть охарактеризованы одновременно разными методами спектроскопии (оптической, инфракрасной, комбинационного рассеяния (КР) света, электронного парамагнитного резонанса и т.д.).

На сегодняшний день наиболее информативным и востребованным методом геммологического анализа алмазов является фотолюминесценция (ФЛ). В связи с этим актуальной задачей является выявление закономерностей распределения центров окраски, дефектов кристаллической решетки, включений в объеме алмаза и определения механизмов их трансформации. В спектрах

ФЛ центры окраски образуют специфические спектральные полосы, уникальные для каждого центра, а благодаря воздействию интенсивного лазерного излучения могут происходить процессы ассоциации/диссоциации оптических центров [3], что позволяет управлять „спектральным отпечатком“ алмаза и находит применение во множестве областей. Так, присутствующий в алмазе NV-центр может быть использован в качестве квантового бита, так как имеет два стабильных состояния с возможностью управляемого перехода между ними [3–5].

Поскольку рост натурального алмаза происходит в течение длительного времени и претерпевает несколько стадий, получившийся в результате камень обычно имеет множество индивидуальных особенностей (дефекты решетки, посторонние включения и т.д.), которые формируют зоны, по-разному реагирующие на лазерное воздействие [3,5,6]. Таким образом, одним из важнейших этапов применения алмазов является первичная его характеристика. В настоящей работе в качестве образцов используются натуральные алмазы двух типов: алмазы в виде додекаэдрического габитуса с незначительными признаками растворения, имеющие высокую долю азота в форме *B*-дефектов (розовый алмаз „8–1“ и коричневый алмаз „31–1“), и в виде сильно растворенного додекаэдроида с низкой долей *B*-дефектов (розовый алмаз „24–2“).

Исследование центров окраски проводилось как оптическими методами, так и с помощью сканирующей конфокальной трёхмерной микроспектроскопии КР света, выполненной на двух возбуждающих длинах волн (488 и 532 нм).

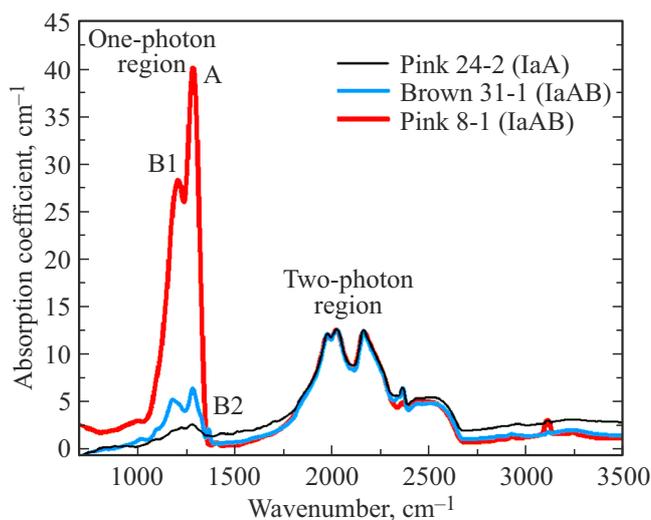


Рис. 1. ИК спектры поглощения исследуемых алмазов.

Экспериментальная часть

Первичная характеристика образцов (рис. 1), выполненная методами инфракрасной (ИК) спектроскопии (Vertex V-70, Bruker), позволила определить присутствующие в алмазах оптические центры, а также классифицировать типы исследуемых алмазов. Трёхмерное КР/ФЛ сканирование алмазов выполнялось при использовании двух длин волн накачки — 488 (Alpha 300 AR, WITec) и 532 nm (Confotec MR350, SOL Instruments), что позволило расширить исследуемый спектральный диапазон и перепроверить результаты.

Концентрация азота в розовом алмазе „8–1“ в форме А-дефектов достигает $[A(2N)] \sim 653$ ppm, в форме В-дефектов — $[B1(4NV)] \sim 910$ ppm и соответствует типу IaAB. Коэффициент поглощения полосы на 3107 cm^{-1} центра $N_3VH(a_{3107})$ составляет 8.1 cm^{-1} . В коричневом алмазе „31–1“: $[A(2N)] \sim 106$ ppm, $[B1(4NV)] \sim 170$ ppm, $[B2] = 2.1/1365\text{ cm}^{-1}$ и соответствует типу IaAB. Однако розовый алмаз „24–2“ содержит азот преимущественно в форме А-дефектов, $[A(2N)] \sim 44$ ppm, что соответствует типу IaA. Алмазы типа IaAB подверглись наиболее длительному или высокотемпературному отжигу в естественных условиях, чем алмазы типа IaA [3–10].

Интересным является то, что, несмотря на схожую окраску (розовая), алмазы „24–2“ и „8–1“ значительно отличаются по содержанию азота (отличия в дефектах в ИК поглощении) и соответственно принадлежат различным типам [1–5,6–11]. В зависимости от типа и концентраций азотных дефектов, изначально присутствующих в алмазе, положение максимума полосы поглощения может сдвигаться, что и определяет розовую или коричневую окраску алмазов [4,5,7,12,13].

На рис. 2 представлены оптические фотографии поверхностей исследуемых алмазов. Можно отметить,

что все алмазы имеют большое количество областей пластической деформации, вызванных ростом алмаза в естественной среде, проявляющихся на поверхности как линии параллельной штриховки. Пластическая деформация кристаллов реализуется двумя возможными механизмами, а именно двойникованием или дислокационным скольжением, происходящими при различных температурных условиях [4,10,11–16].

Пластические деформации занимают особое место среди алмазных дефектов и требуют тщательного изучения, поскольку их геометрические параметры (протяжённость и глубина) значительно влияют на спектры пропускания и ФЛ алмазов. При росте алмаза вокруг дефектов кристаллической решётки агрегируют включения и неоднородности [5,6,8–12,15,17], присутствующие во всём объёме кристалла, что локально повышает их концентрацию в несколько раз и соответственно значительно увеличивает интенсивность ФЛ в таких зонах.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ, снятые на поверхности алмазов. Сканирование производилось по линии длиной $170\text{ }\mu\text{m}$ (красная линия со стрелкой на рис. 2). Видно, что спектры, полученные из области деформаций, полностью повторяют характерный вид спектра исходного алмаза, т. е. химический состав алмаза остаётся неизменным (нет смещения по длинам волн ФЛ), однако из-за большей концентрации азота и связанных с ним агрегатов сигнал ФЛ от таких зон становится ярче.

Результаты и их обсуждение

Детальное изучение спектров ФЛ позволяет расширить исследуемый спектральный диапазон и определить оптические центры, вносящие вклад в окраску алмазов [18,19].

На рис. 4 представлены сравнительные спектры зон пластической деформации (I_{max}) и алмаза без пластических деформаций (I_{min}). Сканирование выполнялось на двух устройствах, имеющих различные настройки, поэтому полученные спектры имеют различную ширину (различные решетки) и интенсивность ФЛ сигнала (различные лазеры накачки). Соотношение $I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$ характеризует перераспределение азота внутри алмаза и может косвенно указывать на силу деформаций, происходивших в алмазе. Как видно из представленных графиков, спектры изучаемых алмазов несколько отличаются. В алмазе „8–1“ (рис. 4, c) можно отметить характерные полосы дефекта 2NV (оптический центр N3 с бесфонной линией (БФЛ) 503.2 nm), возникающего из одиночных атомов азота при высоких температурах и являющегося постоянным спутником дефектов кристаллической решётки [4,5,16]. Спектр коричневого алмаза „31–1“ IaAB (рис. 4, b) имеет дефекты 2NV (N3) и NV (оптический центр NV^0 с БФЛ при 575 nm). При этом в розовом алмазе

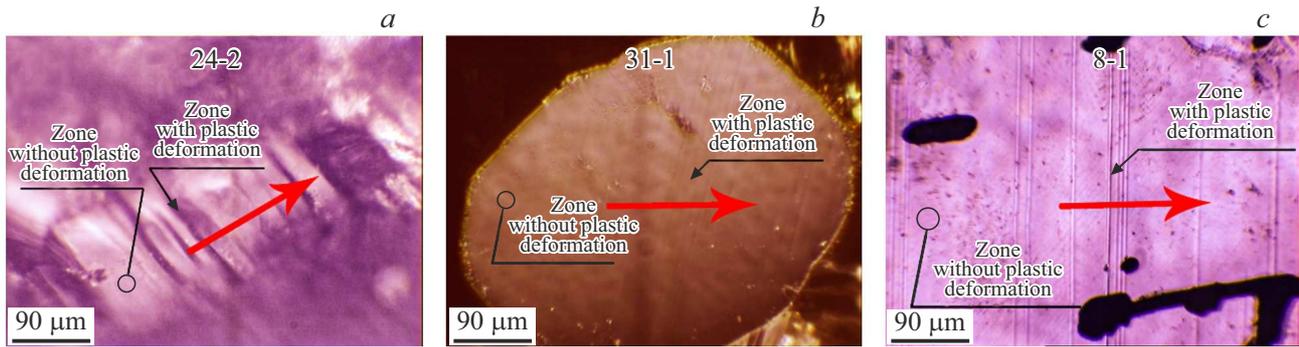


Рис. 2. Оптические фотографии поверхности алмазов: розовый IaA (a), коричневый IaAB (b), розовый IaAB (c). Красной линией со стрелкой обозначены места сканирования (стрелка показывает направление линии сканирования).

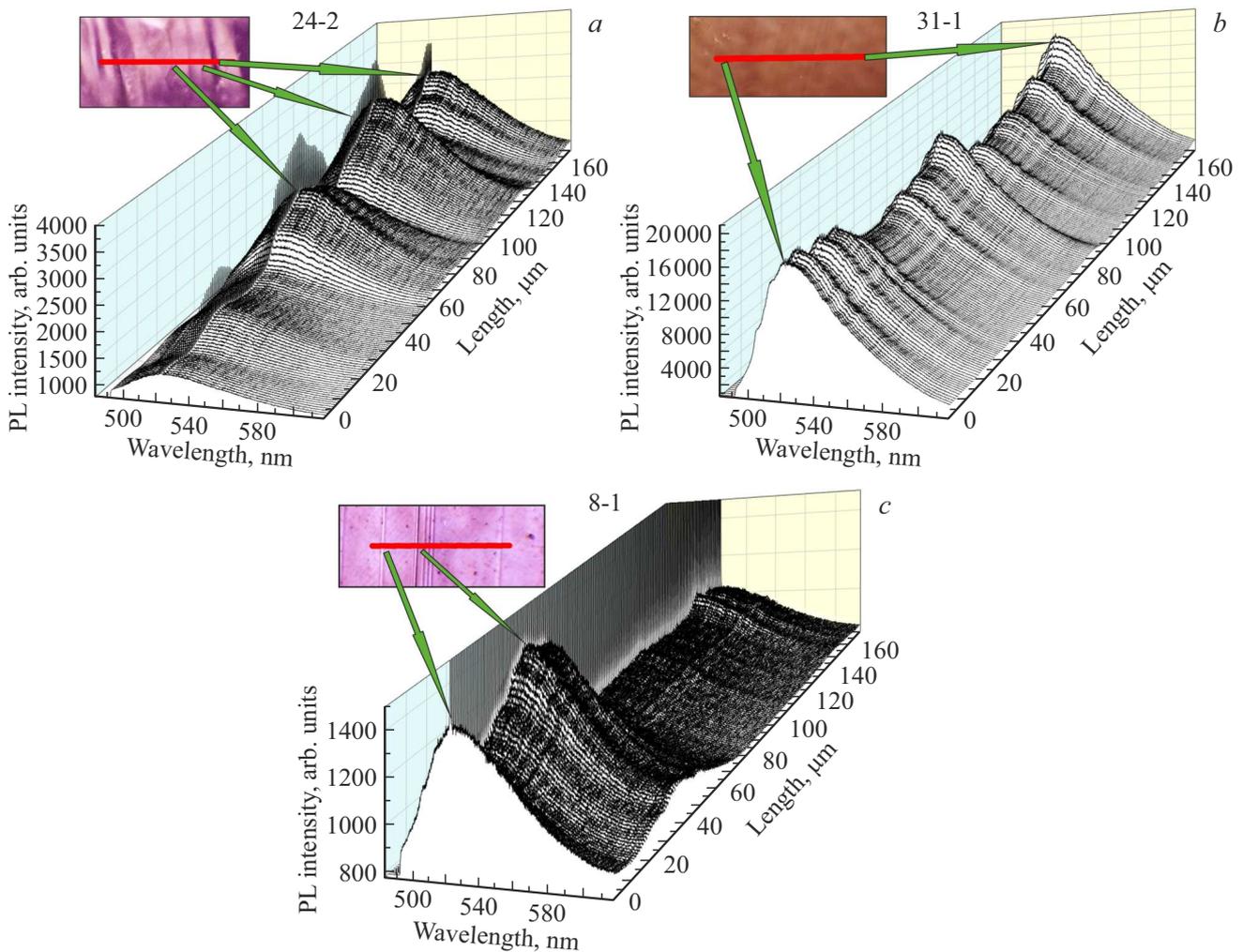


Рис. 3. Спектры поверхностной люминесценции в природных алмазах при накачке лазером с длиной волны 488 нм: розовый IaA (a), коричневый IaAB (b), розовый IaAB (c); красная линия — линия длиной 170 μm, по которой происходило сканирование. Зеленая линия со стрелкой показывает место пластической деформации на поверхности алмаза и его спектр ФЛ в том же месте (на рис. 2 зоны пластической деформации выделены).

„24–2“ IaA (рис. 4, a), имеющего, согласно ИК спектроскопии (рис. 1), наименьшее содержание азота, этих центров не наблюдается. При этом во всех алмазах

имеются широкие полосы ФЛ 450–550 и 650–800 нм. Появление таких полос может быть вызвано наличием в алмазе оптических центров, излучающих в

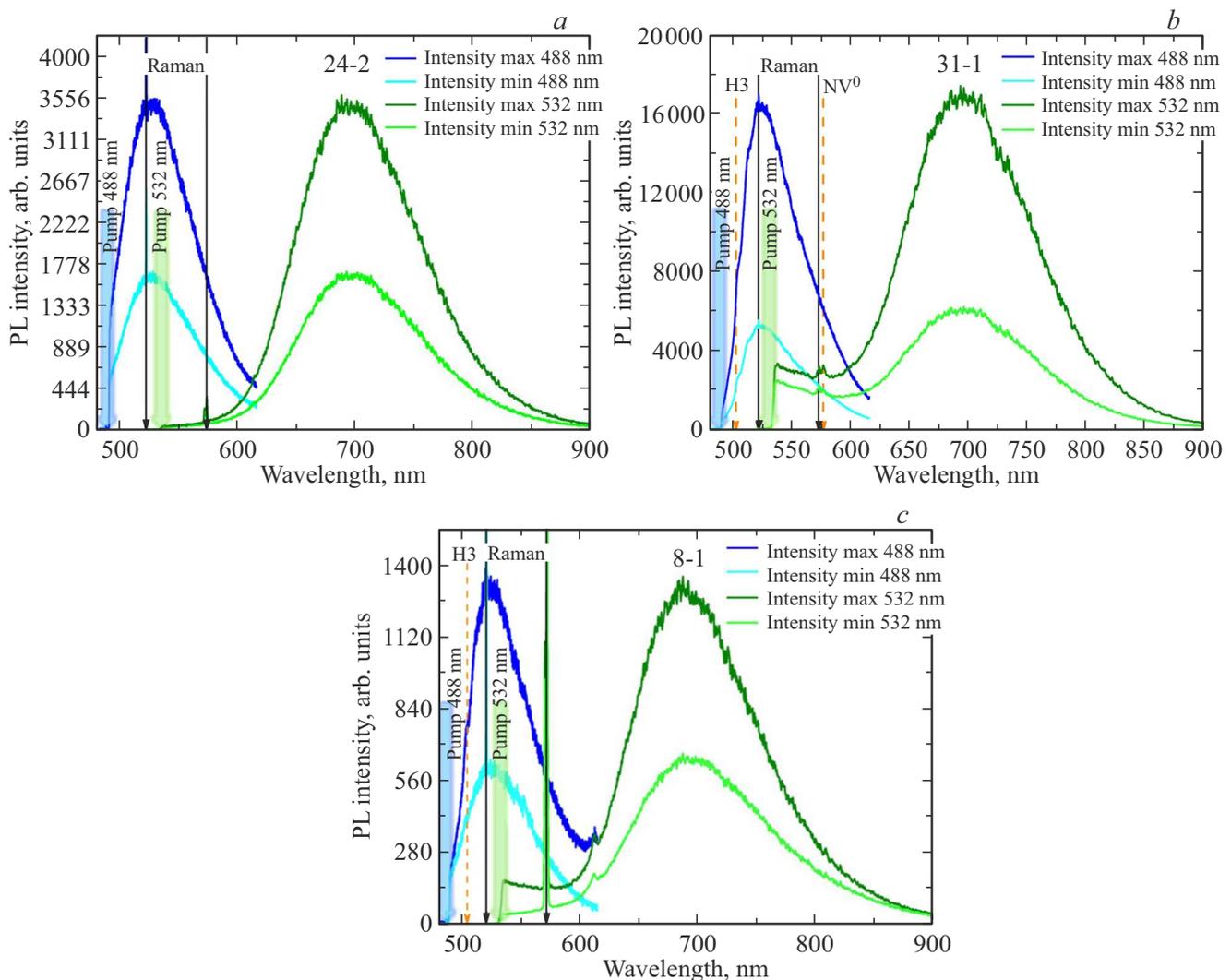


Рис. 4. Спектры ФЛ природных алмазах при накачке лазером с длиной волны 488 и 532 нм: розовый IaA (a), коричневый IaAB (b), розовый IaAB (c).

Соотношение максимального/минимального сигналов ФЛ

Алмаз	I_{\max}/I_{\min} на 488 нм	I_{\max}/I_{\min} на 532 нм
„8–1“	1.47	1.94
„31–1“	1.709	2.09
„24–2“	1.78	2.15

более коротком спектральном диапазоне (< 480 нм), выходящем за пределы регистрации нашего оборудования. Соотношения I_{\max}/I_{\min} представлены в таблице.

Видно, что в алмазе „8–1“, в котором имеется наибольшая концентрация азота по данным ИК спектроскопии, различие интенсивностей ФЛ между зоной, где наблюдаются пластические деформации, и зоной, где они отсутствуют, минимально. Для алмаза „24–2“,

наоборот, сильная конверсия происходит при низком содержании азота в алмазе. По-видимому, это связано с „насыщением“ дислокаций перемещающимися атомами азота и невозможностью дальнейшей абсорбции [5–12].

На рис. 5 показано распределение интенсивности КР-сигнала по глубине алмазов. Можно отметить, что зоны пластической деформации, присутствующие на поверхности, продолжают и в объёме алмаза. При этом их период остаётся неизменным, а угол наклона к поверхности зависит от условий роста алмаза и произведённой огранки. В результате в зоне пластических деформаций обычные цепочки азотно-вакансионных трансформаций интенсифицируются, что представляет большой интерес для изучения дефектов в алмазе и определения условий роста [4,5,7,17].

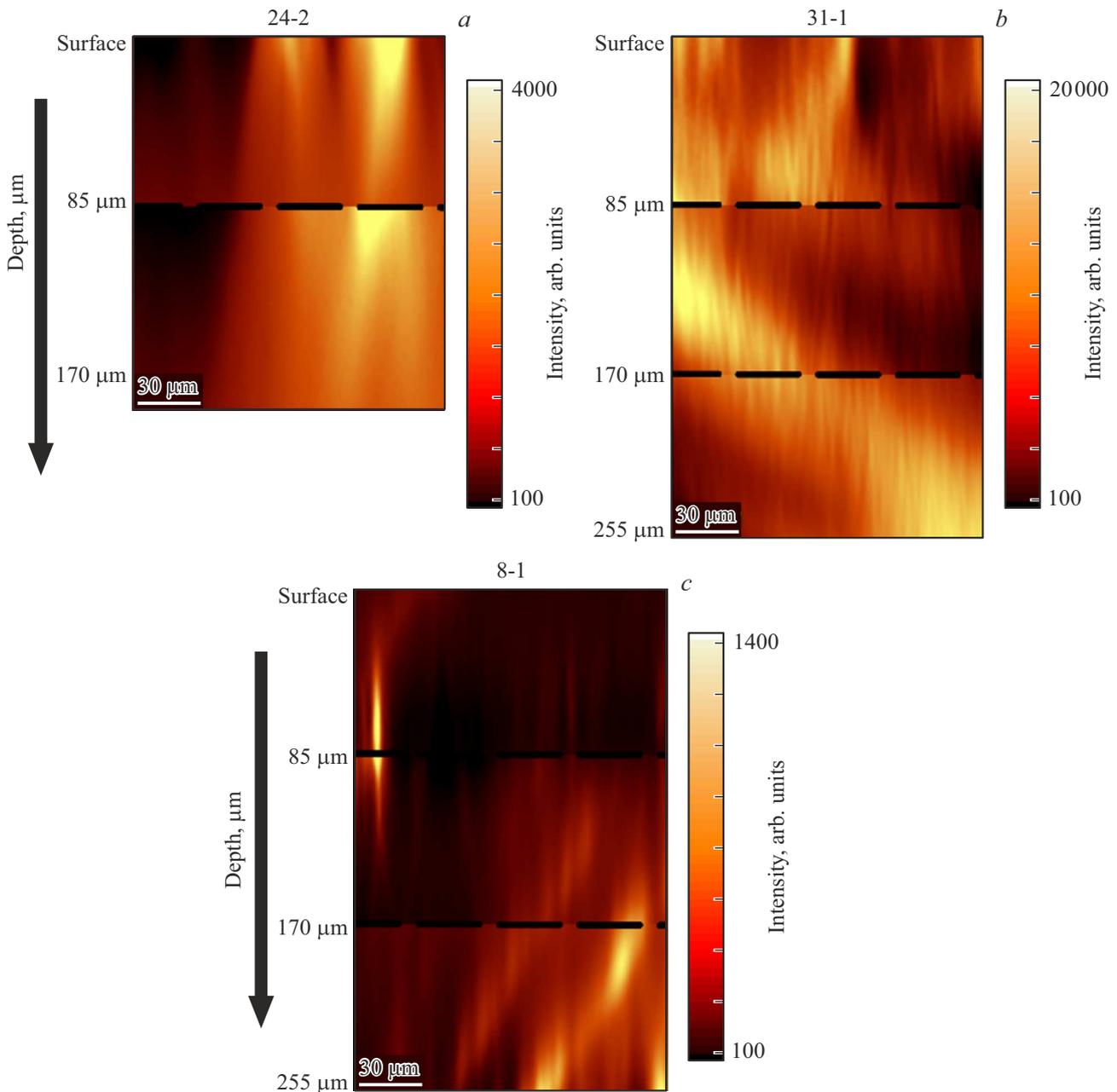


Рис. 5. Распределение интенсивности КР-сигнала в объеме природных алмазов: розовый IaA (a), коричневый IaAB (b), розовый IaAB (c).

Заключение

Разделение алмазов на две группы позволило установить связь морфологических особенностей алмазов с природой окраски, набором и концентрацией азотных дефектов и ФЛ-характеристиками. Проведённое изучение расположения и состава областей пластической деформации показало, что в натуральных цветных алмазах возникновение сложных азотных дефектов, определяющих свойства алмаза, более предпочтительно в областях нарушенной структуры кристаллической решетки, а вид дефекта и его концентрация

зависят от температурных условий роста всего кристалла.

Финансирование работы

Авторы признательны Российскому научному фонду за финансовую поддержку данных исследований в рамках проекта 21-79-30063.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.C. Chen, P.S. Salter, S. Knauer et al. *Nature Photonics*, **11** (2), 77–80 (2017). DOI: 10.1038/nphoton.2016.234
- [2] V. Bharadwaj et al. *J. Phys. Photonics*, **1**, 022001 (2019). DOI: 10.1088/2515-7647/ab0c4e
- [3] Ю.Л. Орлов. *Минералогия алмаза* (Наука, М., 1984), 264 с.
- [4] E.A. Vasilev. *J. Appl. Spectrosc.*, **86**, 512–515 (2019). DOI: 10.1007/s10812-019-00850-0
- [5] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer Science & Business Media, 2013), 502 p. DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0
- [6] Р.А. Хмельницкий. *Введение в геммологию алмаза* (М., 2021).
- [7] V. Garanin, K. Garanin, G. Kriulina, G. Samosorov. *Diamonds from the Arkhangelsk Province, NW Russia* (Springer, Cham, Switzerland, 2021), 265 p.
- [8] Г.Б. Боккий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, В.И. Непша. *Природные и синтетические алмазы* (Наука, М., 1986), 220 с.
- [9] J.E. Field (ed.). *The Properties of Natural and Synthetic Diamond* (Academic Press, London, 1992). DOI: 10.1002/crat.2170280504
- [10] B. Dishler. *Handbook of spectral lines in diamond* (Springer, Berlin, Germany, 2012), 468 p. DOI: 10.1007/978-3-642-22215-3
- [11] S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.O. Levchenko, M.S. Kovalev, Y.S. Gulina, O.E. Kovalchuk, A.A. Ionin. *Opt. Mater. Express*, **11** (8), 2505 (2021). DOI: 10.1364/OME.427788
- [12] I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev. *HPHT-Treated Diamond* (Springer, Berlin/Heidelberg, Germany, 2013), 257 p. DOI: 10.1007/978-3-642-37490-6
- [13] E. Gaillou, J.E. Post, N. Bassim, M. Fries, T. Rose, R. Stroud, J.E. Butler. *Diam. Relat. Mater.*, **19** (10), 1207–1220 (2010). DOI: 10.1016/j.diamond.2010.06.015
- [14] A.T. Collins. *Diam. Relat. Mater.*, **1**, 457 (1992). DOI: 10.1016/0925-9635(92)90146-F
- [15] G. Kriulina, E. Vasilev, V. Garanin. *Dokl. Earth Sci.*, **2**, 627 (2019).
- [16] O.P. Yuryeva, M.I. Rakhmanova, D.A. Zedgenizov, V.V. Kalinina. *Phys. Chem. Mineral.*, **47**, 20 (2020). DOI: 10.1007/s00269-020-01088-5
- [17] D. Howell, D. Fisher, S. Piazzolo, W.L. Griffin, S.J. Sibley. *Am. Mineral.*, **100**, 1518 (2015). DOI: 10.2138/am-2015-5044
- [18] S.I. Kudryashov, V.G. Vins, P.A. Danilov, E.V. Kuzmin, A.V. Muratov, G.Y. Kriulina, J. Chen, A.N. Kirichenko, Y.S. Gulina, S.A. Ostrikov et al. *Carbon*, **201**, 399 (2023). DOI: 10.1016/j.carbon.2022.09.040
- [19] S.I. Kudryashov, R.A. Khmel'nitskii, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.O. Levchenko, O.E. Kovalchuk, M.V. Uspenskaya, E.A. Oleynichuk, M.S. Kovalev. *Opt. Lett.*, **46** (6), 1438 (2021). DOI: 10.1364/OL.414583