09,16

Секундная фосфоресценция синтетических HPHT-бриллиантов

© А.В. Спирина[1], В.И. Соломонов[1], М.П. Попов[2], М.А. Иванов[1], В.В. Купцова[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
„Уральский государственный горный университет“,
Екатеринбург, Россия

E-mail: rasuleva@iep.uran.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 22 ноября 2025 г.
Принята к публикации 2 декабря 2025 г.

При комнатной температуре в воздухе исследовалась импульсная катодолюминесценция ограненных и отшлифованных алмазов (бриллиантов), синтезированных методом high pressure high temperature (HPHT), возбуждаемая импульсным электронным пучком. Спектры люминесценции всех бриллиантов содержат одну неэлементарную полосу, максимум которой варьируется в диапазоне от 490 до 504 nm. После выключения электронного пучка наблюдается секундная фосфоресценция с центром при 489 nm. Изучалась кинетика затухания люминесценции на длинноволновом крыле полосы при 520 nm. Были получены пять характерных времен, три из которых, $\tau_1 = 0.18$, $\tau_2 = 2$ и $\tau_3 = 18$ ms, относятся к кинетике А-полосы, а два остальных, $\tau_4 = 190$ ms и $\tau_5 = 4.5$ s, связаны с излучением молекулы C_2. Она образуется из междоузельных атомов углерода под действием высоких давлений и температур при HPHT-синтезе алмазов и внедрением их в пустоты с тетраэдрической и гексагональной симметрией.

Ключевые слова: импульсная катодолюминесценция, искусственный бриллиант, HPHT-алмаз, спектр, междоузельный атом углерода, кинетика, длительное свечение.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62422.326-25

1. Введение

Люминесценция алмазов хорошо изучена, а также определена природа большинства ее центров свечения [1–3]. В частности, в спектрах рентгено- и катодолюминесценции (РЛ и КЛ) природных и синтетических алмазов часто наблюдается широкая бесструктурная А-полоса с максимумом, изменяющимся в диапазоне 400 – 480 nm [3–6]. На возбуждении именно этой полосы основан метод РЛ-сепарации алмазов [7]. Высвечивание А-полосы имеет сложную кинетику — в ней проявляется медленная (> 10 ms) и быстрая (< 1 ms) компоненты [6,8,9]. В [9] показано, что в алмазах, синтезированных способом high pressure high temperature (HPHT), при фотовозбуждении с длиной волны 235 nm, а также в КЛ наблюдается полоса фосфоресценции, входящая в состав А-полосы, а положение ее максимума зависит от кристаллической плоскости, с которой регистрируется спектр. При комнатной температуре образцов максимум полосы фосфоресценции с кристаллической плоскости B{001} приходится на длину волны 484 nm, а с плоскости C{111} — на 494 nm, причем полоса фосфоресценции с максимумом при более низкой энергии затухает быстрее, чем с максимумом при более высокой энергии.

При возбуждении ультрафиолетовым излучением наблюдается люминесценция в более широком спектральном диапазоне [10–12]. В голубой области фотолюминесценции (ФЛ) наблюдается свечение N3-центра с бесфононной линией 415.2 nm и временем затухания 40 ns, в желто-зеленой области — свечение семейства центров S и H. Центр S1 дает две бесфононные линии при 503.4 и 510.7 nm с временами затухания 3.2 и 10.4 ms соответственно. Центр S2 излучает три бесфононные линии, две из которых, 477.8 и 489.1 nm, имеют одинаковое характерное время 3.5 μs, а третья линия при 523.3 nm — 0.24 ms. Центры H3 и H4 с бесфононными линиями при 496.7 и 503.2 nm имеют времена 17–19 ns. Также в спектрах ФЛ ряда образцов алмаза наряду с указанными линиями фиксируется широкая полоса фосфоресценции с максимумом в зеленой области спектра при 523 nm [9,10]. В [10] эту полосу, хорошо выделяемую при задержке регистрации спектра на 20 μs относительно выключения возбуждения, в образцах природных алмазов с глубоких горизонтов трубок „Мир“ и „Интернациональная“ связывают с наличием S2- и S3-дефектов. Эта же полоса являлась доминирующей в спектрах ФЛ, РЛ и КЛ микронных кристаллов алмаза, синтезированных HPHT-методом [11]. Авторы связывают ее с H3-дефектами, причем спектральные характеристики этой полосы фосфоресценции отличаются от характеристик фосфоресценции в А-полосе.

В импульсной КЛ (ИКЛ) синтетических алмазов, изготовленных HPHT-методом, наблюдается широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом, смещающимся в пределах от 490 до 504 nm от образца

к образцу и имеющая при комнатной температуре сложную кинетику с несколькими временными компонентами, один из которых составляет единицы секунд. Целью настоящей работы является выяснение природы данной люминесценции.

2. Аппаратура и объекты исследования

Исследовалось 102 образца круглых (КР-57) бесцветных синтетических ограненных и отшлифованных алмазов (бриллиантов) разного качества массой 0.028 – 0.380 ct, изготовленных HPHT-методом. ИКЛ образцов возбуждалась и исследовалась на установке КЛАВИ [13]. Образцы облучались в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 ns с плотностью тока 130 A/cm^2 при средней энергии электронов 170 keV. Спектр ИКЛ регистрировался в диапазоне 350 – 850 nm в режиме интегрирования по времени:

$$I(\lambda) = \frac{1}{N}\int_{T_1}^{T_2} i(\lambda, t)dt,$$

где $i(\lambda, t)$ — текущая интенсивность свечения, T_1 и T_2 — начало и конец регистрации, $\Delta T = 50$ ms — экспозиция, $N = 40$ — число импульсов, по которым проводилось усреднение спектральной информации. Люминесценция регистрировалась в воздухе при комнатной температуре со всей облучаемой поверхности образца. Погрешность измерения длины волны не превышала 0.5 nm.

Для изучения кинетики полос люминесценции поток излучения от образца посредством многожильного световода выводился на вход спектрометрического комплекса производства ООО „ОКБ СПЕКТР“ (г. Санкт-Петербург) на базе монохроматора МДР-41 и фотоумножителя ФЭУ-100, сигнал с которого через коаксиальный кабель длиной 1.5 m с волновым сопротивлением 50 Ω подавался на входное сопротивление цифрового осциллографа Keysight DSOX2014A. Кинетическая аппаратная функция измерительной цепи имела вид спадающей экспоненты с характерным временем $\tau = RC = 169\,\mu$s, где $R = 1$ MΩ — входное сопротивление осциллографа, C — электрическая емкость. В такой схеме измеряемое падение напряжения U_R на сопротивлении 1 MΩ представляет собой свертку фототока, вызванного люминесценцией, и кинетической аппаратной функции. Методика расчета кинетических параметров в данном случае включает процедуру деконволюции свертки двух сигналов [14]. Погрешность позицирования длины волны при кинетических измерениях была не хуже ±0.3 nm при ширине спектральной аппаратной функции системы 4 nm.

Спектры фотолюминесценции получены с помощью спектрометра КРС Horiba LabRam HR800 Evolution при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 488 nm (Ar-лазер) в интервале длин волн 487–900 nm при охлаждении образцов до 83 K. Регистрация спектров проводилась через монохроматор Черни–Тёрнера с дифракционной решеткой 1800 gr/mm многоканальным кремниевым электрически охлаждаемым CCD-детектором.

Спектры инфракрасного поглощения (ИК-спектры) в области 600–4000 cm^{-1} регистрировались в режиме „на отражение“ с помощью инфракрасного микроскопа MultuScope, совмещённого со спектрометром Spectrum One (Perkin Elmer). Усреднение проводилось по 200 интерферограммам со спектральным разрешением 4 cm^{-1}.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлены типовые спектры ИКЛ образцов синтетических HPHT-бриллиантов, зарегистрированные во время действия электронного пучка. Люминесценция представляет собой широкие полосы, конту-

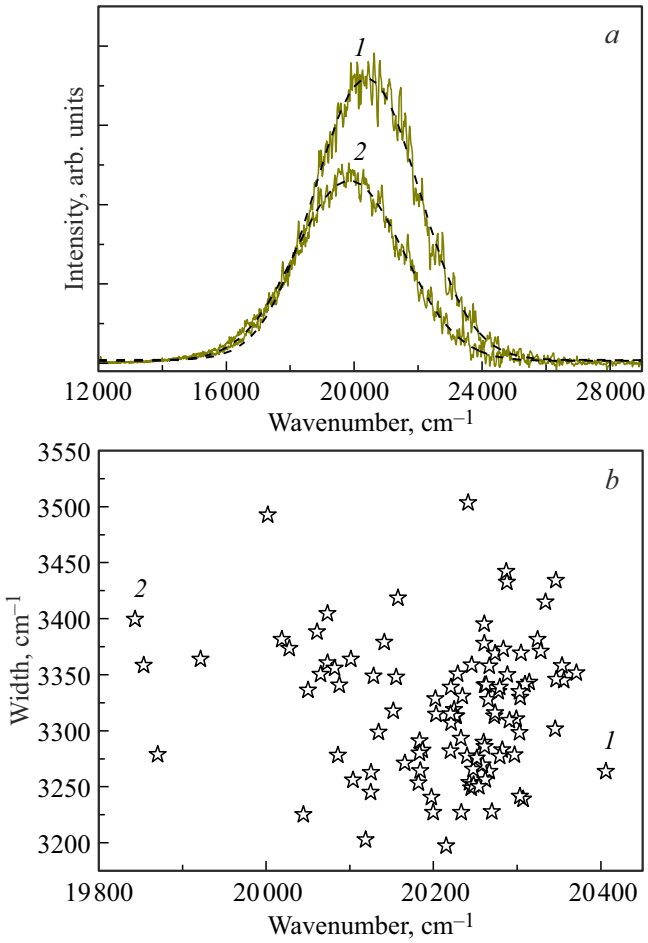


Рис. 1. *a*) Характерные спектры ИКЛ синтетических бриллиантов, соответствующие самой минимальной (кривая *1*) и максимальной (*2*) длинам волн максимумов полос люминесценции, зафиксированным среди 102 образцов; *b*) распределение параметров полос (положение и ширина), полученных при аппроксимации кривой Гаусса.

ры которых в шкале волновых чисел (cm^{-1}) описываются кривой Гаусса. Для демонстрации были выбраны спектры, соответствующие минимальной (490.0 nm, кривая *1*) и максимальной (504.0 nm, кривая *2*) длинам волн полос люминесценции среди всех зарегистрированных спектров. Хаотичное распределение спектральных параметров, таких как положение полосы и ее ширина, для всех исследуемых образцов приведено на рис. 1, *b*, где цифрами обозначены точки, соответствующие спектрам, представленным на рис. 1, *a*.

После прекращения возбуждения у всех бриллиантов наблюдалась интенсивная голубая фосфоресценция в течение нескольких секунд. Для выделения структуры и нахождения параметров фосфоресцирующей полосы была проведена регистрация спектров у десяти произвольно взятых образцов с задержкой в 1, 3, 5 и 7 s после выключения электронного пучка. С помощью аппроксимации кривой Гаусса спектральных полос были определены положение, ширина и интенсивность. Длины волн полос секундной фосфоресценции у всех образцов сдвинулись в коротковолновую область на величину от 5 до 10 nm, и сами полосы уширились на 2–5 nm относительно полосы люминесценции этих же образцов, но зарегистрированных во время действия электронного пучка. При этом длина волны полосы фосфоресценции с точностью 1 nm составила величину 489 nm. Было также оценено время спада фосфоресценции путем проведения огибающей в виде затухающей экспоненциальной функции по интенсивностям полос, измеренным в 1, 3, 5 и 7 s после выключения возбуждения. Характерное время варьировалось от 2 до 5.5 s.

Для дальнейшего изучения данного центра люминесценции регистрировались кинетические кривые, но не в максимуме полосы, а на ее длинноволновом крыле при 520 nm, где вероятнее может быть зафиксирована кинетика не только A-полосы, но и перекрывающихся с ней центров. Осциллограммы регистрировались на развертках 10, 100 и 500 ms на клетку. Их деконволюция приведена на рис. 2 для всех разверток. Все кинетические кривые имеют однотипный вид.

Обработка этих сигналов показала, что они аппроксимируются суммой трех экспоненциальных функций для каждой развертки:

$$I = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right)$$

для развертки 10 ms,

$$I = I_4 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_5 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + I_6 \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right)$$

для развертки 100 ms,

$$I = I_7 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + I_8 \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) + I_9 \exp\left(-\frac{t}{\tau_5}\right)$$

для развертки 500 ms.

В общей сложности у бриллиантов наблюдается 5 характерных времен, средние значения которых приведены в таблице; здесь же указана соответствующая развертка и статистический вес, вносимый в интегральную интенсивность полосы каждой экспоненциальной функцией.

Видно, что больший статистический вес соответствует меньшему определяемому времени для каждой развертки.

Регистрация кинетики в разных временных диапазонах и дальнейшее использование методики обработки временных кривых [14] позволили зарегистрировать три компонента A-полосы: τ_1 (0.18 ms), τ_2 (2.0 ms) и τ_3 (18 ms), каждый из которых имеет большой статистический вес при развертках осциллографа 10 ms, 100 ms и 500 ms.

Не у всех образцов удавалось зарегистрировать характерное время τ_4, а статистический вес экспоненциальной функции, в которую входит параметр τ_5, является незначительным. При этом параметр τ_5 имеет такую же величину, которая была получена при регистрации спектра через 1, 3, 5 и 7 s после выключения возбуждения по кривым, огибающим максимумы полос фосфоресценции.

Регистрация спектров фотолюминесценции при возбуждении Ar-лазером с длиной волны 488 nm показала однотипные спектры (рис. 3). Регистрируемый диапазон захватывает два порядка комбинационного рассеяния, которое на рисунке обозначено в виде заштрихованных областей. В спектрах наблюдаются слабые линии при 537, 575, 585 и 637 nm, связанные с азотно-вакансионными дефектами ($^*N_3V^-$), (NV^0), (N_3V^0) и (NV^-) соответственно [1]. У некоторых образцов в ближней инфракрасной области проявляется дублет при 883–884 nm (рис. 3, кривая *2*), соответствующий никелевому центру $^*NiV^+$ [1], образующемуся в условиях HPHT-синтеза. Других особенностей не проявлялось.

В спектрах же ИК-поглощения, наоборот, от образца к образцу присутствовали разнообразные линии (рис. 4). Помимо решеточного поглощения в спектрах проявляются линии, характерные для A-, B1- и C-дефектов, которые связаны с наличием примеси азота в образцах [1]; линии, показывающие присутствие в образцах примеси бора (B); а также структурированная система Y-дефектов, которая наблюдается в алмазах, имеющих зоны, насыщенные различными включениями [1,15].

Таким образом, фосфоресценция не связана с примесным составом, и ее стабильность в разных образцах бриллиантов (положение при 489 nm) указывает на то, что этот центр образуется за счет образования одинакового собственного дефекта кристаллической решетки для всех фосфоресцирующих образцов.

В решетке алмаза имеются две высокосимметричные междоузельные позиции: тетраэдрическая и гексагональная. С помощью методов численного моделирования [15] проводились расчеты электронных, колебательных, структурных характеристик междоузельных атомов углерода, которые показали, что полная энергия алмаза

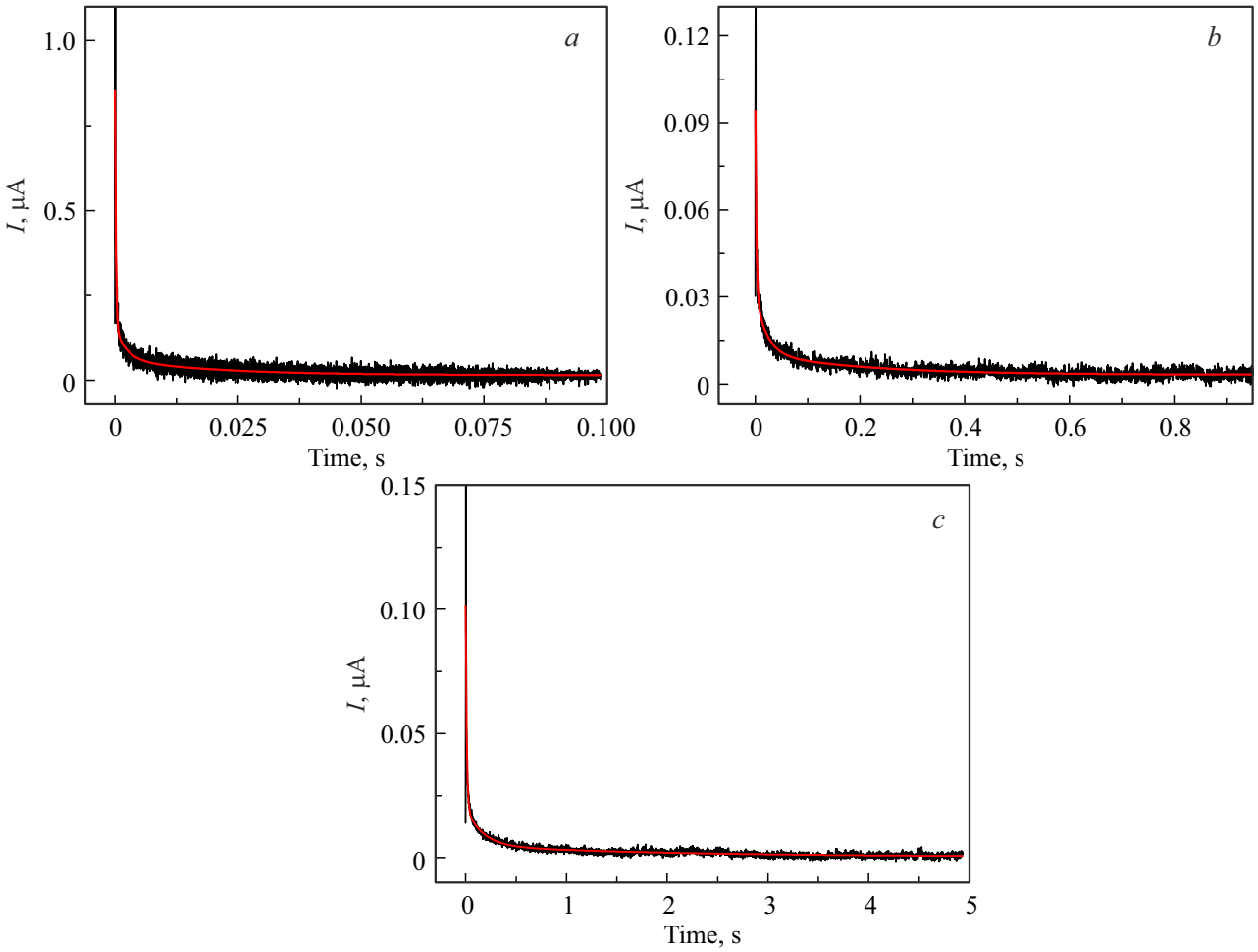


Рис. 2. Кинетические зависимости, зарегистрированные на развертках осциллографа *a*) 10, *b*) 100 и *c*) 500 ms, и их аппроксимации (красные кривые).

Статистические веса экспоненциальных функций с соответствующими характерными временами на разных развертках

Временная развертка на клетку, ms	$\tau_1 = 0.18$ ms	$\tau_2 = 2.0$ ms	$\tau_3 = 18$ ms	$\tau_4 = 190$ ms	$\tau_5 = 4.5$ s
10	0.81	0.13	0.06	–	–
100	–	0.72	0.20	0.08	–
500	–	–	0.75	0.17	0.08

с нейтральным атомом углерода в гексагональной позиции значительно меньше, чем в тетраэдрической [15,16]. В работах [15,17] говорится, что большинство данных по междоузельным атомам углерода для моделей микроструктуры центров получено с помощью электронного парамагнитного резонанса (активные центры R1, R2, O3). В работе [18] рассматривается проявление междоузельного атома углерода в инфракрасных спектрах природных алмазов (линии при 1530, 1570 cm^{-1}), которые в наших спектрах не наблюдались. С междоузельным дефектом связывают и поглощение на 1.685 и 1.859 eV [15]. Но до сих пор считается, что эти дефекты мало изучены. Нет прямых, однозначно интерпретируемых экспериментальных результатов, касающихся свойств собственных междоузельных атомов. И это в первую очередь связано с тем, что междоузельный атом углерода имеет высокую подвижность в алмазе даже при комнатной температуре [15,17].

В настоящей работе исследуются HPHT-образцы, которые выращивались в условиях высоких давлений и температуры, где обязательно происходит образование междоузельных собственных дефектов. Двигаясь по кристаллу, атомы углерода взаимодействуют друг с другом, что приводит к формированию в структуре алмаза моле-

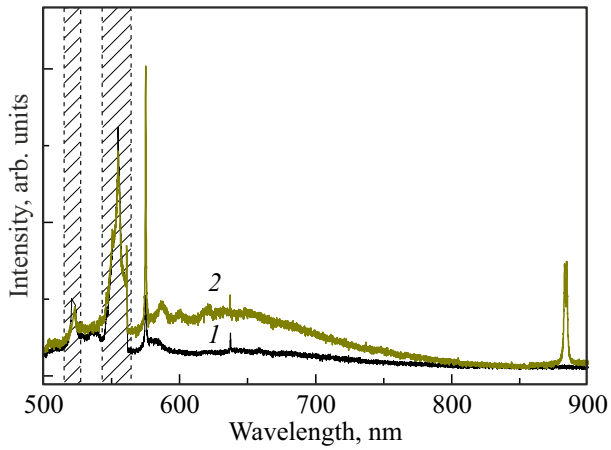


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции HPHT-бриллиантов.

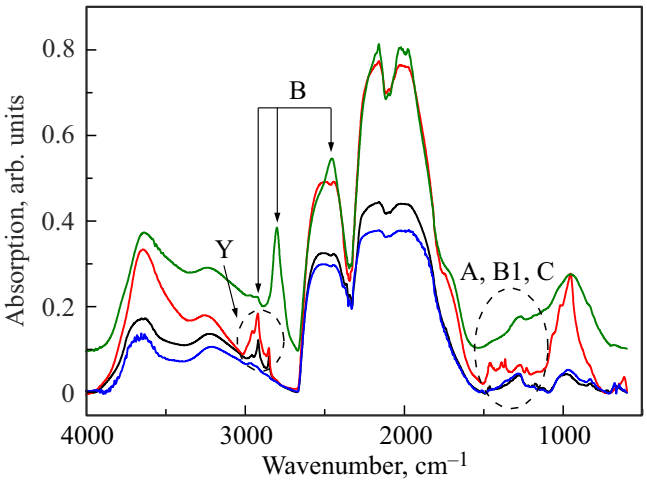


Рис. 4. Спектры инфракрасного поглощения синтетических HPHT-бриллиантов.

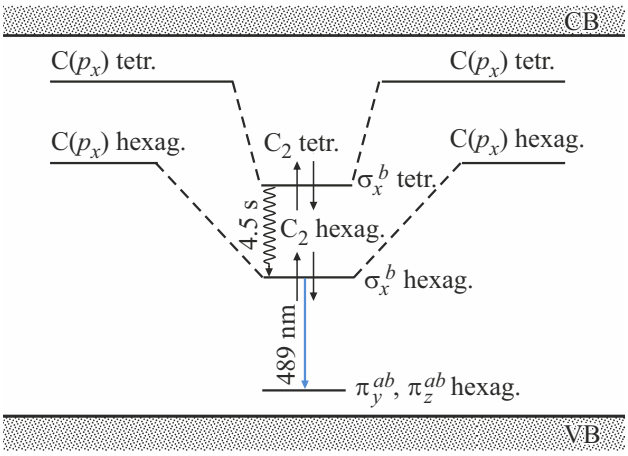


Рис. 5. Схема образования излучающего центра, связанного с секундной фосфоресценцией.

кулы C_2. Согласно теории молекулярных орбиталей, две атомные углеродные (p_x) орбитали с одинаковой энергией и одинаковой тетраэдрической симметрией образуют молекулу C_2 (tetr.) со связывающей σ_x^b и разрыхляющей σ_x^{ab} молекулярными орбиталями. То же самое происходит с углеродными p_x-орбиталями гексагональной симметрии, которые энергетически расположены ниже. Происходит образование дефекта C_2 (hexag.) со своими σ_x^b- и σ_x^{ab}-орбиталями (рис. 5). Разрешенный переход по орбитальному квантовому числу со связывающей орбитали σ_x^b в состояния с разрыхляющими орбиталями π_y^{ab} или π_z^{ab} происходит с излучением люминесценции с длиной волны 489 nm.

Однако этот процесс растянут по времени в среднем на 4.5 s — это время безызлучательной передачи энергии с σ_x^b (tetr.) на σ_x^b (hexag.), так как образованные молекулы C_2 позиционно разнесены друг от друга. После высвечивания молекула C_2 распадается с образованием подвижных атомов углерода.

Время τ_4 (190 ms), как было указано выше, регистрировалось не у всех образцов. Мы предполагаем, что широкую полосу импульсной катодолюминесценции в т. ч. формируют линии излучения C_2, соответствующие системе Свана [18]. В этой системе для свободной молекулы длина волны самого интенсивного колебательного перехода (0 – 0) составляет 516.5 nm. Кинетические измерения проводились на длине волны 520 nm. Учитывая дисперсию прибора и то, что молекула C_2 в кристалле является подвижной и возможно смещение положения линии, вполне вероятно, что в измеряемый диапазон в каких-то случаях попадает это излучение, а в каких-то оно не наблюдается. Согласно [18] электронный переход запрещен по правилам отбора, что, в свою очередь, определяет длительное время жизни верхнего уровня.

4. Заключение

В спектре ИКЛ бриллиантов, синтезированных HPHT-методом, наблюдается полоса, изменяющая свое положение в диапазоне 490 – 504 nm. После выключения возбуждения во всех исследованных 102 образцах фиксируется секундная фосфоресценция, длина волны которой приходится на 489 nm. Кинетика всей полосы является сложной. На разных развертках осциллографа были зарегистрированы пять характерных времен, три из них соответствуют кинетике A-полосы (0.18, 2 и 18 ms). Два других времени связаны с образованием собственных дефектов, представляющих собой междоузельные активные атомы углерода, способные взаимодействовать друг с другом с образованием молекулы C_2. Структурное разделение таких дефектов происходит из-за наличия двух высокосимметричных междоузельных позиций, тетраэдрической и гексагональной, между которыми происходит безызлучательная передача энергии в течение 4.5 s с последующим излучением при 489 nm. Кроме того, полосу ИКЛ образуют линии излучения молекулярного

углерода из системы Свана с характерным временем жизни электронного уровня 190 ms.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] Diamond: Genesis, Mineralogy and Geochemistry, v. 88 / Eds K. Smit, S. Shirey, G. Pearson, T. Stachel, F. Nestola, T. Moses. Walter de Gruyter GmbH & Co KG (2025).

[2] B. Dischler. Handbook of Spectral Lines in Diamond, v. 1: Tables and Interpretations. Springer Science & Business Media, London–New York (2012).

[3] Г.Н. Безруков, Г.Б. Бокий, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, В.И. Непша. Природные и синтетические алмазы. Наука, М. (1986).

[4] С.Г. Михайлов, В.И. Соломонов. Оптика и спектроскопия **80**, *5*, 781 (1996).

[5] Е.И. Липатов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко, В.Ф. Тарасенко. Изв. ВУЗов. Физика **50**, *1*, 53 (2007). [E.I. Lipatov, V.M. Lisitsyn, V.I. Oleshko, V.F. Tarasenko. Russ. Phys. J. **50**, *1*, 52 (2007). https://doi.org/10.1007/s11182-007-0005-8]

[6] В.П. Миронов. В сб.: Труды IX международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике / Под ред. С.Н. Багаева, Н.А. Борисевича, Е.Ф. Мартыновича. Иркутский государственный университет, Иркутск (2005). С. 102.

[7] А.И. Бахтин, Б.С. Горобец. Оптическая спектроскопия минералов и руд и ее применение в геологоразведочных работах. Изд. Казанского университета, Казань (1992).

[8] Е.Ф. Мартынович, Л.В. Морожникова, И.А. Парфианович. ФТТ **15**, *4*, 927 (1973).

[9] J. Zhao, B.L. Green, M.E. Newton, B.G. Breeze. Phys. Rev. B **108**, *16*, 165203 (2023).

[10] В.А. Чантурия, И.Ж. Бунин, Г.П. Двойченкова, О.Е. Ковальчук. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых *2*, 109 (2016).

[11] О.Г. Лысенко, В.И. Грушко, Е.И. Мицкевич, Г.Д. Ильницкая, А.Ю. Бояринцев, Ю.Д. Онуфриев, В.Ф. Попов, Л.Г. Левчук, Н.М. Козючиц, М.С. Русецкий, В.В. Лысаковский, С.А. Ивахненко. Надтверді матеріали *1*, 23 (2019).

[12] Ф.А. Степанов, А.С. Емельянова, А.Л. Ракевич, В.П. Миронов, Д.А. Зедгенизов, В.С. Щацкий, Е.Ф. Мартынович. Изв. РАН: Сер. Физ. **81**, *9*, 1220 (2017). [F.A. Stepanov, A.S. Emelyanova, A.L. Rakevich, V.P. Mironov, D.A. Zedgenizov, V.S. Shatskiy, E.F. Martynovich. Bull. RAS: Phys. **81**, *9*, 1099 (2017).]

[13] V.I. Solomonov, S.G. Michailov, A.I. Lipchak, V.V. Osipov, V.G. Shpak, S.A. Shunailov, M.I. Yalandin, M.R. Ulmaskulov. Laser Phys. **16**, *1*, 126 (2006). https://doi.org/10.1134/S1054660X06010117

[14] В.И. Соломонов, А.В. Спирина, А.С. Макарова, А.И. Липчак, А.В. Спирин, В.В. Лисенков. Оптический журнал **89**, *12*, 46 (2022). [V.I. Solomonov, A.V. Spirina, A.S. Makarova, A.I. Lipchak, A.V. Spirin, V.V. Lisenkov. J. Optic. Technol. **89**, *12*, 728 (2022).]

[15] Е.А. Васильев. Дефектообразование в алмазе на разных этапах кристаллогенеза. Автореф. докт. дисс. Санкт-Петербургский горный университет, СПб (2021).

[16] В.К. Баженов, И.М. Викулин, А.Г. Гонтарь. ФТП **19**, *8*, 1345 (1985). [V.K. Bazhenov, I.M. Vikulin, A.G. Gontar. Sov. Phys. Semicond.-USSR **19**, *8*, 829 (1985).]

[17] В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Е.А. Конорова. Электронные и оптические процессы в алмазе. Наука, М. (1985).

[18] Р. Пирс, А. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров. Изд. иностранной литературы, М. (1949). [R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon. The Identification of Molecular Spectra. Chapman & Hall Ltd., London (1941).]

Редактор Е.В. Толстякова