

05

## Люминесценция природных алмазов, индуцированная ультракороткими лазерными импульсами ультрафиолетового диапазона

© Д.А. Помазкин<sup>1</sup>, П.А. Данилов<sup>1</sup>, Е.Н. Римская<sup>1</sup>, Н.А. Смирнов<sup>1</sup>, Е.В. Кузьмин<sup>1</sup>, Г.Ю. Криулина<sup>2</sup>, С.И. Кудряшов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет,  
119991 Москва, Россия

e-mail: d.pomazkin@lebedev.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

В окончательной редакции 12.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Природные кристаллы алмазов розовой и коричневой окраски с явно выраженными пластическими деформациями комплексно исследованы методами инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии и фотолюминесценции. Спектры ИК поглощения обнаруживают наличие азотных комплексов в виде А- и В-центров. Фотолюминесценция, возбуждаемая фемтосекундными (250 fs) лазерными импульсами ультрафиолетового (УФ) диапазона с длинами волн 257, 320, 352 и 365 нм, для розовых образцов демонстрирует центры люминесценции N3 и N3, а также широкую бесструктурную люминесценцию А-полосы. Обнаружено, что УФ излучение с длиной волны 257 и 320 нм не вызывает свечение А-полосы, что связано, по-видимому, с прямым межзонным фотовозбуждением алмаза.

**Ключевые слова:** фемтосекундные лазерные импульсы, люминесценция алмаза, центры люминесценции, ультрафиолетовое лазерное излучение.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55000.11-23

### Введение

Алмазы представляют особый интерес для промышленности и науки, поскольку обладают рядом уникальных оптических и механических свойств. Для понимания связи оптических свойств с наличием тех или иных дефектов необходимо провести диагностику алмаза. В качестве первичной диагностики дефектов используется метод ИК фурье-спектроскопии [1], который позволяет получить представление о наличии и концентрации А-, В- и С-дефектов [2,3]. Дефект С представляет собой донорный одиночный атом азота, который заместил собой углерод в кристаллической решетке алмаза. Наиболее характерные полосы поглощения С-дефекта — 1344, 1100, и 1130  $\text{cm}^{-1}$  [2]. А-дефект является дипольной молекулой N-N в углеродной решетке алмаза, присутствие которого определяется по наличию пиков поглощения с волновыми числами 1282, 1215, 1100 и 484  $\text{cm}^{-1}$  [2]. В-дефект, образованный четырьмя атомами азота и одной вакансией, проявляется в ИК спектрах поглощения полосами с волновыми числами 1332, 1175, 1100, 1010, 780  $\text{cm}^{-1}$  [4,5].

Несмотря на всю эффективность ИК спектроскопии, существуют дефекты, которые невозможно обнаружить этим способом. Для их обнаружения необходимо использование других методов, одним из которых является возбуждение фотолюминесценции алмаза в том числе

УФ излучением. Оно обладает большой энергией фотона и способно инициировать люминесценцию центров, которые не проявляются в ИК спектрах поглощения. Еще одним аргументом в пользу использования УФ излучения является обычно более высокое поглощение веществ в этом диапазоне из-за близости энергии фотона к энергии связи атомов решетки (для алмаза  $\sim 5.5 \text{ eV}$  [1]). К сожалению, в современной литературе уделяется недостаточно внимания этому вопросу. Например, в работе [6] также отмечается ограниченность понимания отклика дефектов алмаза при воздействии УФ излучения, при котором делается акцент на фотолюминесценции в красной области спектра, однако совершенно не рассматриваются области с фотолюминесценцией других оптических центров — N3, N4.

Механизмы фотолюминесценции алмазов под действием ультрафиолета изучены мало. Попытки объяснить природу люминесценции А-полосы противоречат друг другу или затрагивают только частные случаи. В работе [7] фотолюминесценция А-полосы объясняется электронно-дырочной рекомбинацией, а в работе [8] утверждается, что рекомбинация осуществляется посредством примесей бора и азота. Для более подробного изучения данной проблемы рекомендуется обратиться к библиографии [9–11]. Как правило, при анализе фотолюминесценции используется длина волны накачки  $\sim 405 \text{ nm}$ , а при использовании длин волн, близких

к краю поглощения ( $\sim 5.5$  eV), прибегают к помощи УФ ламп или источников рентгеновского излучения, не обладающих монохроматичностью лазерного излучения.

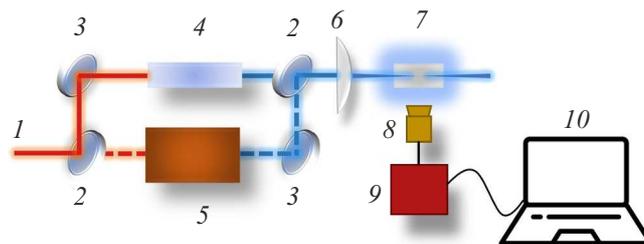
В данной работе проведены эксперименты по изучению спектров люминесценции алмазов, индуцированных фемтосекундным лазерным излучением с длинами волн 257, 320, 352 и 365 nm. Преимуществом данного исследования является использование длин волн 257 и 320 nm, близких к краю поглощения, в сравнении с более мягким ультрафиолетом 352 и 365 nm при неизменных условиях накачки.

## Описание экспериментальной установки

На рис. 1 представлена схема эксперимента. Возбуждение алмаза производилось при помощи лазера „ТЕТА-20“ со следующими параметрами: длительность импульса 250 fs, длина волны 1030 nm, частота следования импульсов 10 kHz, мощность излучения не более 10 W. Параметрический усилитель PARUS-NE-515-NP с удвоителем частоты используется для перестройки длины волны излучения накачки в широком диапазоне 320–2600 nm при вертикальной поляризации на выходе. Для генерации четвертой гармоники (257 nm) использовался нелинейный кристалл KDP.

Излучение лазера „ТЕТА-20“, направленное откидными зеркалами в параметрический усилитель или в нелинейный кристалл, при помощи кварцевой линзы (КУ-1  $f = 95$  mm) фокусировалось в объем образца (размер пятна  $\sim 50$   $\mu$ m) для возбуждения фотолюминесценции (PL), регистрация которой осуществляется расположенным перпендикулярно излучению лазера УФ объективом  $NA = 0.1, 10\times$ , ЛОМО и спектрометром Авеста ASP-150. Компьютер используется для дальнейшей записи и обработки спектра. Предварительный анализ примесного состава образцов был проведен при помощи ИК фурье-спектрометра Vertex V70 (Bruker). В эксперименте участвовало 3 образца: два розовых (№ 1, № 2) и коричневый (№ 3) (рис. 2).

Образец № 1 — 0.07 ct (14 mg), розовый кристалл, обладает одной полированной поверхностью. Образец № 2 — 0.08 ct (16 mg), розово-фиолетовый кристалл додекаэдрического габитуса с выраженной рельефностью граней вследствие резких сдвигов по плоскостям пластической деформации, микрорельеф от пересечения плоскостей деформации в двух направлениях на ступенях создает матировку, рассеивающую свет. На поверхности отмечаются отдельные полосы, окаймляющие весь кристалл. Образец № 3 — 0.10 ct (20 mg), октаэдрического габитуса с плоскими гранями, с единичными линиями скольжения на поверхности, обладает ярко выраженной коричневой окраской. Для предварительной характеристики образцов и анализа их примесного состава использовался метод ИК фурье-спектроскопии, результаты которой представлены на рис. 3. Анализ



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — излучение лазера „ТЕТА-20“, 2 — откидные зеркала, 3 — металлические зеркала, 4 — нелинейный кристалл KDP, 5 — параметрический усилитель PARUS-NE-515-NP и удвоитель частоты PARUS-SH, 6 — собирающая линза КУ-1, 7 — образец алмаза, 8 — объектив, 9 — спектрометр Авеста ASP-150, 10 — компьютер.

спектров поглощения в ИК диапазоне позволяет определить основные типы дефектов алмаза. Зависимости на рис. 3 демонстрируют нам характерные полосы А- ( $1282$   $\text{cm}^{-1}$ ) и В- ( $1175$   $\text{cm}^{-1}$ ) центров, концентрации которых рассчитаны по формулам, приведенным в [3], и представлены в табл. 1.

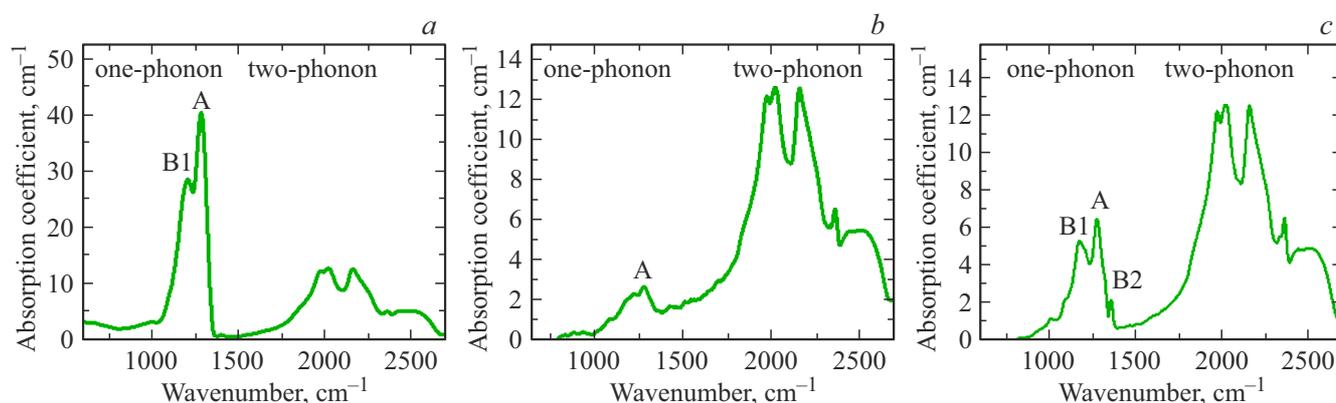
## Результаты экспериментов

В данной работе регистрировались спектры фотолюминесценции (рис. 4) образцов № 1–3 под действием лазерного излучения УФ диапазона с длинами волн 257, 320, 352 и 365 nm и длительностью 250 fs. Во всех образцах отчетливо прослеживается зеленая люминесценция алмаза в виде широкой бесструктурной полосы 475–570 nm. В образцах № 1 и № 2 появляется яркая люминесценция А-полосы с максимумом  $\sim 430$  nm [12]. Образец № 3 демонстрирует очень яркий N3-центр с фоновыми повторениями [12]. Природа А-полосы на данный момент окончательно не установлена. С одной стороны, свечение А-полосы может быть связано с генерацией дефектов вида „вакансия-междоузлие“ при интенсивном лазерном воздействии [9,11]. С другой стороны, люминесценция А-полосы соотносится с наличием пластических деформаций в кристаллах алмазов [12]. В нашем случае ввиду явно выраженных деформаций сдвига в образцах № 1–3 и умеренном лазерном воздействии наиболее вероятным является второй вариант. Также стоит отметить, что вблизи края поглощения (накачка 257 и 320 nm) свечение А-полосы пропадает (рис. 4). При этом фотолюминесценция оптических центров сохраняется, что может использоваться для более точного определения примесей в случаях, когда люминесценция А-полосы затрудняет их детектирование.

Во всех образцах и на всех используемых длинах волн накачки наблюдается другая широкая полоса фотолюминесценции с максимумом  $\sim 520$ –540 nm. Согласно данным [3,12], источником этой полосы может являться



**Рис. 2.** Фотографии образцов. *a* — образец № 1, розовый, одна полированная поверхность, 14 mg; *b* — образец № 2, розовый, додекаэдрический габитус, 16 mg; *c* — образец № 3, коричневый, 20 mg, октаэдрический габитус.



**Рис. 3.** Инфракрасные спектры поглощения алмазов (*a*) № 1, (*b*) № 2, (*c*) № 3.

**Таблица 1.** Концентрации азотных дефектов в образцах № 1–3

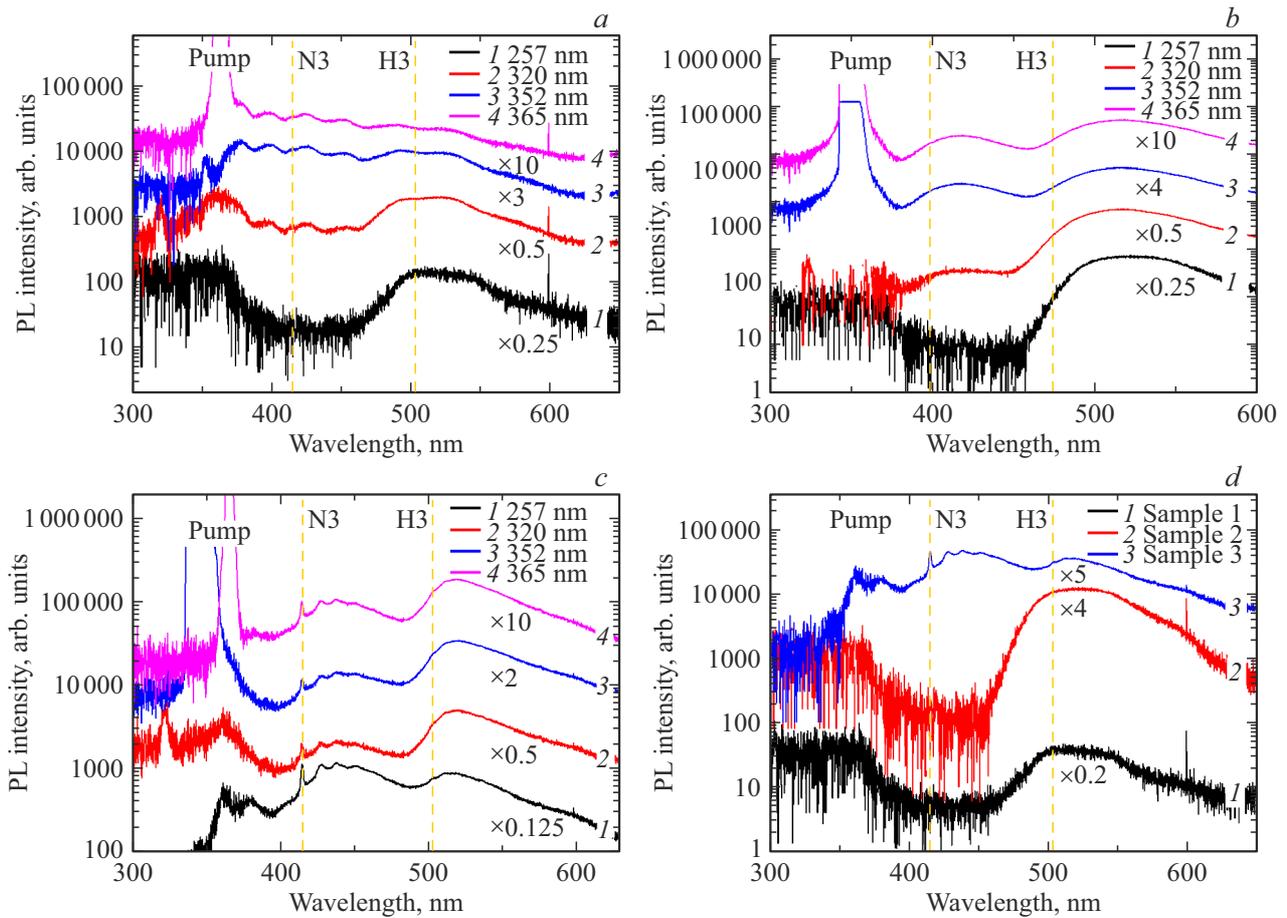
Алмаз	Данные инфракрасной спектроскопии							
	Общий азот, ppm	Азот А, ppm	Азот В1, ppm	%В	Азот В2, cm <sup>-1</sup>	Положение В2, cm <sup>-1</sup>	Азот С, cm <sup>-1</sup>	СН, cm <sup>-1</sup>
Образец № 1 (IaAB)	1563	653	910	58.2	—	—	0	8
Образец № 2 (IaA)	44	44	0	0	—	—	0	1
Образец № 3 (IaAB)	276	106	170	61.6	2.134	1365	0	0

В2-дефект. Однако исходя из полученных данных ИК спектроскопии (табл. 1) В2-дефект присутствует только в образце № 3, тогда как полосы 475–570 nm наблюдаются во всех алмазах. Следовательно, фотолюминесценция в желто-зеленой области спектра не может быть связана исключительно с В2-центрами. С другой стороны, данная широкая полоса люминесценции (475–570 nm), видимо, определяется наличием центра люминесценции N3 (бесфононная линия, БФЛ, 503.2 nm), который мы наблюдаем в спектрах фотолюминесценции (рис. 5) при увеличении масштаба по спектру.

Трудность интерпретации спектра на рис. 4, *b* заключается в сложной неоднородной форме образца, которая рассеивает как излучение накачки, так и регистрируемый спектральный сигнал. Широкая область фотолюминесценции с максимумом ~ 430 nm может

соответствовать как А-полосе, так и люминесценции N3-центра. Однако в данном случае в спектре должны явно присутствовать БФЛ (415 nm) с характерными фоновыми повторениями, что не наблюдается на рис. 4, *b*. Поэтому для однозначной оценки происхождения синей полосы фотолюминесценции в образце № 2 необходимы дополнительные исследования после полировки и шлифовки кристалла. Все наблюдаемые в образцах № 1–3 спектральные особенности и центры люминесценции занесены в табл. 2.

Таким образом, представленные в работе экспериментальные результаты указывают на некоторые различия в фотолюминесцентном отклике розовых (№ 1 и 2) и коричневого (№ 3) алмазов. Образец № 3 (тип IaAB, коричневый) в спектре фотолюминесценции имеет более выраженный центр N3 по сравнению с розовым



**Рис. 4.** Спектры люминесценции образцов № 1 (a), № 2 (b) и № 3 (c), возбуждаемые лазерными импульсами (Pump) с частотой повторения 10 kHz и длительностью 250 fs с длинами волн 257, 320, 352 и 365 nm. Штриховыми линиями обозначены положения БФЛ N3 (415 nm) и H3 (503.2 nm). Сравнение спектров фотолюминесценции алмазов № 1, № 2 и № 3 при накачке 257 nm (d). С целью облегчения данные умножены на коэффициенты, приведенные на рисунках.

**Таблица 2.** Наблюдаемые спектральные особенности люминесценции образцов № 1–3 [12]

Алмаз	Данные фотолюминесценции			
	$\lambda = 257 \text{ nm}$	$\lambda = 320 \text{ nm}$	$\lambda = 352 \text{ nm}$	$\lambda = 365 \text{ nm}$
Образец № 1 (IaAB)	N3 (415 nm), H3 (503.2 nm)	N3 (415 nm), H3 (503.2 nm)	N3 (415 nm)	N3 (415 nm)
Образец № 2 (IaA)	—	—	A-band ( $\sim 430 \text{ nm}$ )	A-band ( $\sim 430 \text{ nm}$ )
Образец № 3 (IaAB)	N3 (415 nm), H3 (503.2 nm)	N3 (415 nm), H3 (503.2 nm)	N3 (415 nm), H3 (503.2 nm)	N3 (415 nm), H3 (503.2 nm)

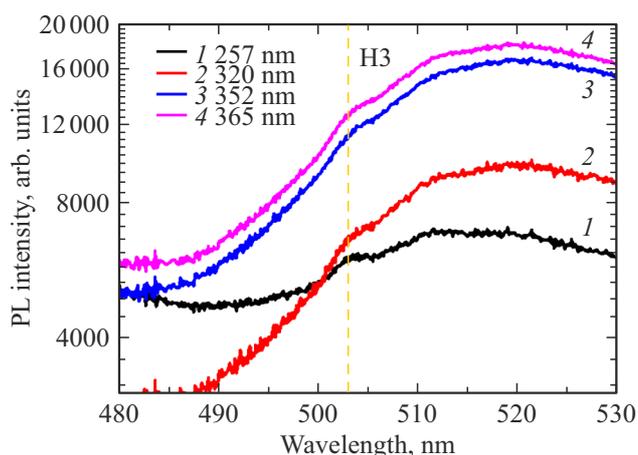
образцом № 1 аналогичного типа, что может быть связано с их окраской. Согласно источникам [13,14], высокая концентрация азотных дефектов, таких как N3 и H3, в образцах и наличие пластических деформаций влияет на появление розовой или коричневой окраски, что подтверждается нашими экспериментами.

Примечательным является также то, что N3-центры чаще всего проявляются при фотолюминесценции в образцах, содержащих В-центры [15]. Это утверждение согласуется с экспериментами, в которых мы наблюдаем

N3-центр в образцах № 1 и № 3, относящихся к типу IaAB, при этом в образце № 2 (тип IaA) N3 не проявляется.

## Заключение

В данном исследовании рассмотрена фотолюминесценция природных алмазов типов IaA и IaAB розовой и коричневой окрасок при накачке ультракороткими лазерными импульсами УФ диапазона. Спектры фотолюми-



**Рис. 5.** Область фотолюминесценции центра N3 с БФЛ 503.2 nm в диапазоне 480–530 nm при лазерном УФ возбуждении образца № 3 с длинами волн при накачке 257, 320, 352 и 365 nm.

нессценции демонстрируют для всех образцов широкую полосу  $\sim 475\text{--}570\text{ nm}$ , связанную с центром люминесценции N3 (БФЛ 503.2 nm). Воздействие фемтосекундных лазерных импульсов УФ диапазона в образцах № 1 и № 2 (розовые) также вызывает свечение А-полосы ( $\sim 430\text{ nm}$ ), связанное с пластическими деформациями. Образец № 3 при аналогичных условиях показывает наличие высокой концентрации центров N3 в виде фотолюминесценции с БФЛ 415 nm. Также продемонстрировано, что лазерным излучением УФ диапазона с длинами волн 257 и 320 nm возможно инициировать люминесценцию центров люминесценции алмаза без возбуждения А-полосы.

### Финансирование работы

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

### Благодарности

Образцы для исследований были предоставлены Геологическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R.A. Khmel'nitskii. *Introduction to Diamond Gemology* (Alrosa technology, Moscow, 2021).
- [2] В.Г. Винс. *Оптически активные дефекты в алмазе — закономерности образования и взаимной трансформации*. Автореф. докт. дис. (Алтайский государственный тех-

- нологический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, 2011).
- [3] Г.Б. Бокый, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, В.И. Непеша. *Природные и синтетические алмазы* (Наука, М., 1986).
- [4] В.Е. Ильин. *Спектры поглощения и люминесценции примесных центров в алмазе*. Автореф. канд. дис. (ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1970).
- [5] И.Н. Богуш, В.П. Миронов, С.И. Митюхин. В сб.: *Проблемы алмазной геологии и некоторые пути их решения* (ВГУ, Воронеж, 2001), С. 359. DOI: 10.13140/RG.2.1.3393.0720
- [6] H.C. Lu, Y.C. Peng, S.L. Chou, J.I. Lo, B.M. Cheng, H.C. Chang. *Angewandte Chemie*, **129** (46), 14661 (2017). DOI: 10.1002/anie.201707389
- [7] P.J. Dean, J.C. Male. *J. Phys. Chem. Solids*, **25** (12), 1369 (1964). DOI: 10.1016/0022-3697(64)90052-6
- [8] J. Walker. *Rep. Progr. Phys.*, **42**, 1605 (1979). DOI: 10.1088/0034-4885/42/10/001
- [9] S.I. Kudryashov, N.G. Stsepuro, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.A. Levchenko, M.S. Kovalev. *Opt. Mater. Express*, **11** (7), 2234 (2021). DOI: 10.1364/OME.428640
- [10] В.П. Миронов. В сб.: *Сборник трудов IX международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике* (Изд-во Иркутского университета, Иркутск, 2005) с. 102.
- [11] S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, A.A. Levchenko, M.S. Kovalev, Yu.S. Gulina, O.E. Kovalchuk, A.A. Ionin. *Opt. Mater. Express*, **11** (8), 2505. DOI: 10.1364/OME.427788
- [12] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [13] G.Yu. Kriulina, E.A. Vasilev, V.K. Garanin. *Dokl. Earth Sci.*, **486** (6), 627 (2019). DOI: 10.1134/S1028334X19060291
- [14] V.K. Garanin K.V. Garanin, G.Yu. Kriulina, G.G. Samosorov. *Diamonds from the Arkhangelsk Province, NW Russia* (Springer, Cham, Switzerland, 2021).
- [15] A.P. Yelissev. *Thermostimulated luminescence and delayed luminescence of natural diamonds*. Автореф. канд. дис. (Уральский педагогический институт, Свердловск, 1977).