

02 Энергетические уровни люминесцентной системы 603/700/787 nm в природном алмазе

© С.В. Лепеха¹, Е.А. Васильев², Д.А. Зедгенизов^{1,3}, С.С. Савченко⁴, И.А. Вайнштейн⁴

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

⁴ НОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: Lepexha@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

В окончательной редакции 03.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Проведено изучение особенностей фотолюминесцентной системы 603/700/787 nm, характерной для природного алмаза. В спектрах эмиссии, записанных при комнатной температуре, появляются две бесфонные линии 584 и 603 nm. Структура фонных повторений линий 656, 700 и 787 состоит из двух полос с интервалами около 40 и 70 meV. Для бесфонной линии 603 nm наблюдается одно фонное повторение с интервалом 69 meV. Значения фактора Хуанга-Риса 1.0, 1.2 и 0.7 для соответствующих линий 603, 700 и 787 nm указывают на среднюю величину электрон-фонного взаимодействия. Показано, что система имеет три возбуждённых энергетических уровня: 2.86 eV для 656 и 700 nm, 2.68 eV для 584 и 603 nm и 2.49 eV для 787 nm. Пары линий 584/603 и 686/700 nm могут быть интерпретированы как спин-разрешённые и запрещённые электронные переходы соответственно.

Ключевые слова: система 603/700/787 nm, алмаз, фотолюминесценция, энергетические уровни, фонные повторения, фактор Хуанга-Риса.

DOI: 10.61011/OS.2024.07.58896.6213-24

Введение

Определение характеристик оптически-активных центров (ОАЦ) в алмазе является одним из важных направлений прикладной спектроскопии. Несмотря на интенсивные исследования, природа некоторых систем фотолюминесценции (ФЛ) алмаза и соответствующих им ОАЦ остается неустановленной. Одной из таких систем является набор линий 603 (2.054 eV), 700 (1.771 eV) и 787 nm (1.575 eV), встречающийся в спектрах только природного алмаза. На основании изучения довольно постоянного соотношения интенсивностей 1:1.3:13 бесфонных линий (БФЛ) и близких оптических свойств БФЛ 603, 700 и 787 nm принято считать системой [1–3]. Система 603/700/787 nm наблюдается в спектрах кристаллов типа Ia с примесью азота и водорода [4]. Система локализуется в секторах $\langle 100 \rangle$ [1,5,6], для которых характерны повышенные (относительно секторов $\langle 111 \rangle$) плотность дислокаций и содержание примеси водорода.

Ранее сообщалось, что эта система характерна для природных алмазов с высокой долей азотных дефектов в А- или В-форме и присутствием никелевых центров S2 и 523 nm [2,4,5]. При изучении синтетических НРНТ-алмазов установлено, что после отжига Ni-содержащих

кристаллов при 1950 К в ФЛ-спектре появляется БФЛ 700.1 nm, и её интенсивность растёт с повышением температуры отжига [7,8]. По таким косвенным признакам систему 603/700/787 nm относят к Ni-содержащим центрам. По нашим данным, эта система часто встречается в кристаллах без В и не связана с наличием элементарного, но стабильного при отжиге атома Ni в интерстиционном положении — самого простого дефекта с этим элементом, имеющего БФЛ 883/885 nm в спектре ФЛ.

Оптические свойства и температурное поведение серии БФЛ 603, 700, 787 nm частично и разрозненно приводятся в работах [1,4,8,9]. Однако полноценного изучения и описания системы до сих пор не проводилось. Таким образом, достоверно природа системы 603/700/787 nm не установлена, оптические характеристики ее мало изучены. Между тем в некоторых природных кристаллах линии этой системы очень интенсивны, и алмаз с этим ОАЦ может быть перспективным оптоэлектронным материалом.

Образец и методы исследования

В настоящей работе изучение оптических свойств системы 603/700/787 nm выполнено на примере кри-

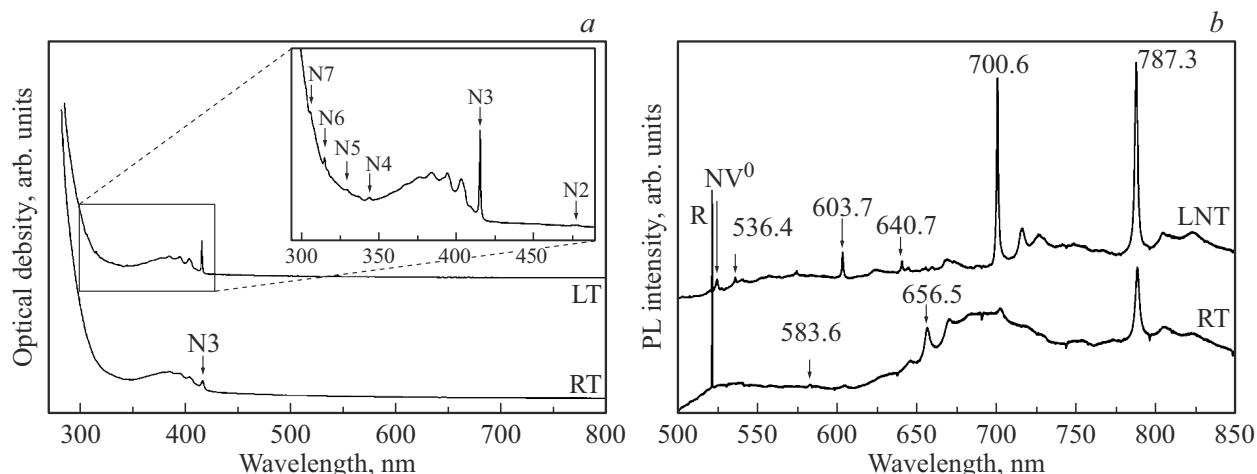


Рис. 1. Спектры поглощения (*a*) и ФЛ (*b*) пластинки 123-76 при $T = 83$ К (температура кипения жидкого азота, LNT), $T = 7$ К — LT и комнатной температуре (RT). ФЛ спектры записаны с одной точки сектора $\langle 100 \rangle$ пластинки при $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm. Спектры разведены по вертикали для точности. R в спектрах ФЛ означает линию комбинационного рассеяния (КР).

стала 123-76 природного алмаза из россыпи Красновишерского района Урала. Кристалл был вырезан и отполирован в пластинку параллельно плоскости $\{100\}$. Внутреннее неоднородное строение и распределение оптических центров в кристалле 123-76 обсуждалось ранее в работах [10,11]. По данным инфракрасной (ИК) спектроскопии общее содержание примеси азота колеблется от 800 до 1400 ppm в зависимости от секторов роста. Азот присутствует в образце 123-76 преимущественно в В-форме — около 67%. Наблюдается неоднородное распределение водородного центра N_3VH — коэффициент поглощения полосы 3107 cm^{-1} изменяется от 1.1 до 37.9 cm^{-1} в секторах $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответственно.

Спектры ФЛ при температурах 77 и 293 К зарегистрированы на спектрометре Horiba LabRAM HR800 Evolution с лазерным возбуждением $\lambda_{\text{ex}} = 488, 514$ и 633 nm и спектрометре Renishaw InVia при возбуждении SSP-лазерами $\lambda_{\text{ex}} = 787$ nm и светодиодным источником $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm.

Спектры возбуждения БФЛ 603, 700 и 787 nm регистрировали при 77 К, для линий 584, 656 nm — при комнатной температуре на спектрометре Horiba FL3 с коррективкой на интенсивность лампы.

Спектры поглощения анализировались при 296 и 7 К с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и низкотемпературного измерительного комплекса. Управление температурой образца осуществлялось с помощью криогенной системы, состоящей из гелиевого криостата замкнутого цикла Janis CCS-100/204N, температурного контроллера Lake Shore Model 335, компрессора Sumitomo HC-4E1 и турбонасосной станции Pfeiffer Vacuum HiCube 80 Eco. Спектральная ширина щели и шаг сканирования составляли 0.5 и 0.1 nm соответственно.

Результаты и обсуждение

В спектрах поглощения пластинки 123-76 при комнатной температуре (рис. 1, *a*) отчетливо прописан спектр центра N3 с хорошо известной структурой (N_3V). ОАЦ отмечен и в спектрах ФЛ для $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm (рис. 2, *a*). При охлаждении кристалла до 7 К в спектре поглощения помимо N3 наблюдается серия N2–N7-линий. Линии N5, N6 и N7 относят к переходам на А-центре [12]. Поглощение на N4 и N2 связано с электронно-колебательными переходами в N3-центре [12]. В области длин волн от 500 до 900 nm полос поглощения в спектрах не наблюдается.

В спектрах ФЛ при $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm интенсивность БФЛ системы 603/700/787 nm выше, чем других ОАЦ (рис. 1, *b*). Эта особенность справедлива как для секторов $\langle 111 \rangle$, так и $\langle 100 \rangle$. Интенсивность системы в секторах $\langle 100 \rangle$ как минимум в 30 раз выше, чем в $\langle 111 \rangle$. При комнатной температуре интенсивность линий 603 и 700 nm предельно снижается. При этом в спектре появляются БФЛ 583.6 и 656.5 nm (рис. 2, *b, c*). В работе [13] на основании температурных зависимостей БФЛ 701 и 656 nm отмечается их взаимосвязь.

В низкотемпературных спектрах ФЛ для секторов $\langle 100 \rangle$ помимо системы 603/700/787 nm наблюдаются ОАЦ, связанные с азотно-вакансионными N3- и NV^0 - и азотно-никелевыми (523 и 793 nm) дефектами кристаллической структуры (ДКС). Важной особенностью спектров эмиссии системы 603/700/787 nm при низких температурах является присутствие БФЛ 793 nm при $\lambda_{\text{ex}} = 360$ и 633 nm, которая в некоторых кристаллах может приниматься за фоновое повторение (рис. 2, *a*). В ФЛ-спектрах, записанных при 77 К и 297 К при возбуждении 450 nm, наблюдается так же широкая полоса ФЛ в области 470–550 nm.

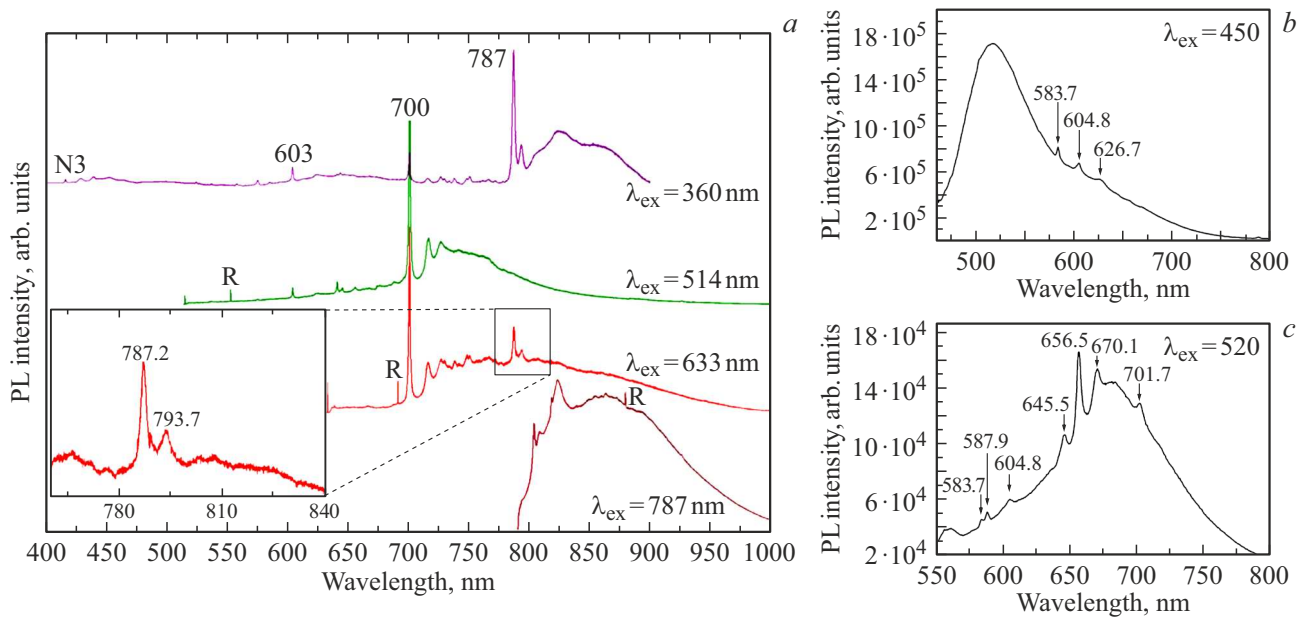


Рис. 2. Спектры эмиссии ФЛ при разных длинах волн возбуждения и температурах образца: $T \approx 83$ (a) и ≈ 300 К (b, c). R обозначена линия КР света.

Таблица 1. ОАЦ в спектрах поглощения и ФЛ при низких температурах для пластинки 123-76

ОАЦ в спектре поглощения, нм	ФЛ центры				
	$\lambda_{ex} = 360$ нм	$\lambda_{ex} = 488$ нм	$\lambda_{ex} = 514$ нм	$\lambda_{ex} = 633$ нм	$\lambda_{ex} = 787$ нм
N7, N6, N5, N4, N3, N2	N3 523.5 536.2 543.8 557.3 560.1 NV ⁰ 584.5 603.6 640.5 643.1 700.6 787 793.5	507.8 536.4 NV ⁰ 603.7 640.7 655.6 700.6 787.3 925.7	NV ⁰ 603.7 640.7 644.8 655.6 700.6 926.1	638.5 700.6 787.2 793.7	803.4 817.9 822.8 853.9 862.6 926

Данные по наблюдаемым ОАЦ методами спектроскопии поглощения и ФЛ приведены в табл. 1. На основе изучения методами ЭПР и ФЛ спектроскопии синтетических и природных кристаллов алмаза с примесью Ni в работе [7] для центров 523/NE2 и 793/NE8 нм предложены модели в виде иона Ni в положении дивакансии с тремя (NE2) и четырьмя атомами азота (NE8).

Спектр эмиссии БФЛ 603.7 нм (2.054 eV) имеет один фоновый пик 623.7 нм (1.986 eV) с интервалом между энергиями бесфононного перехода и фононного повторения $\Delta E = 69 \pm 1$ meV (рис. 3, a). Для линии 700.6 нм (1.77 eV) первый максимум фононного повторения наблюдается на 716.1 нм (1.731 eV) с интервалом $\Delta E_1 = 38 \pm 1$ meV, второй максимум — на 726.6 нм (1.707 eV) с интервалом $\Delta E_2 = 63 \pm 1$ meV (рис. 3, b). Структура фононного спектра БФЛ 787.2 нм (1.575 eV) состоит из двух повторений на 806.1 (1.538 eV) и 823.2 нм (1.506 eV) с интервалами $\Delta E_1 = 37 \pm 2$ meV и $\Delta E_2 = 69 \pm 1$ meV соответственно (рис. 3, c).

Наличие фононного повторения в спектре ФЛ с интервалом ~ 40 meV позволяет предполагать в структуре любого ДКС алмаза присутствие вакансии. Фононное повторение с интервалом, близким к 70 meV, может принадлежать ветви $\Lambda_3(A)$ дисперсионных кривых алмаза. Подобная структура фононных спектров наблюдается для систем S2, S3, 523 и 793 нм, встречающихся в природных и синтетических кристаллах [1,7,8,14,15]. В предлагаемых моделях ДКС для центров S2, S3, 523 и 793 нм присутствует Ni в положении дивакансии и несколько атомов N [7].

Силу электрон-фононного взаимодействия при низких температурах можно охарактеризовать безразмерным фактором Хуанга–Риса [15–17]:

$$S = \ln \frac{I}{I_0},$$

где I_0 и I — интегральные по энергиям интенсивности люминесценции для БФЛ и всего фононного спектра соответственно. Для линии электронного перехода 603 нм

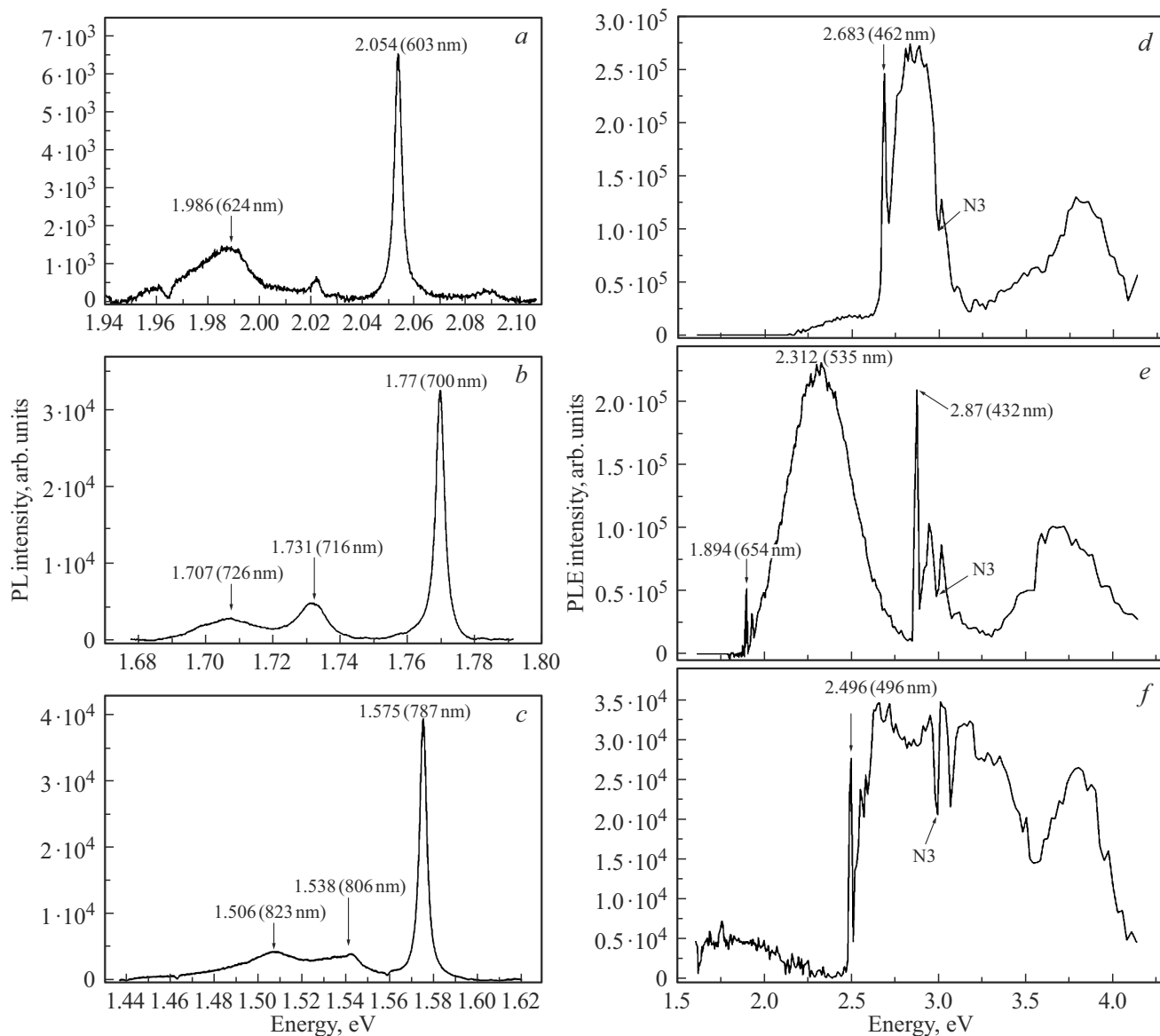


Рис. 3. Спектры эмиссии ФЛ (*a, b, c*) и спектры возбуждения (*d, e, f*) для линий 603 (*a, d*), 700 (*b, e*) и 787 nm (*c, f*). $T \approx 77$ K.

значение фактора Хуанга–Риса составило $S = 1.0 \pm 0.1$. Бесфононная линия 700 nm характеризуется значением $S = 1.2 \pm 0.3$, а для линии 787 nm результат расчёта фактора составил $S = 0.7 \pm 0.3$. Для БФЛ, принадлежащих никельсодержащим ДКС, значение фактора Хуанга–Риса варьирует от 0.4 до 3.5 [15–17], что считается характеристикой средней силы электрон-фононного взаимодействия. Для GR1 (740.9 и 744.4 nm) центров, представляющих собой простой ДКС — вакансию, значение фактора Хуанга–Риса по разным оценкам (3.7, 5.7 и 9.2) указывает на сильное электрон-фононное взаимодействие [16]. Для замещающего атома бора (2800 cm^{-1}) $S = 0.18 \pm 0.02$ и ДКС с атомом кремния (737.5 nm) $S = 0.24 \pm 0.02$ и значения фактора Хуанга–Риса указывает на слабое электрон-решёточное взаимодействие [12].

На спектре возбуждения ФЛ линии 603 nm (рис. 3, *d*) отмечается пик бесфононного перехода 462.1 nm (2.683 eV) с фононным крылом до 390.9 nm (3.171 eV). На длине волны 700 nm спектр возбуждения (рис. 3, *e*) имеет другой контур — две бесфононные линии на 431.9 nm (2.87 eV) и 654.5 nm (1.894 eV) и широкий пик около 535 nm (2.312 eV). Бесфононный переход в спектре возбуждения для линии 787 nm выделяется на 496.7 nm (2.496 eV). Для всех спектров возбуждения отмечается полоса реабсорбции на 415.2 nm (2.986 eV), связанная с N3-центром.

При комнатной температуре БФЛ 603 nm в спектрах ФЛ теряет интенсивность, уширяется и смещается в красную область спектра до 604.8 nm (рис. 4, *a*). Поведение фононного крыла центра 603 nm подобно линии электронного перехода — наблюдается ушире-

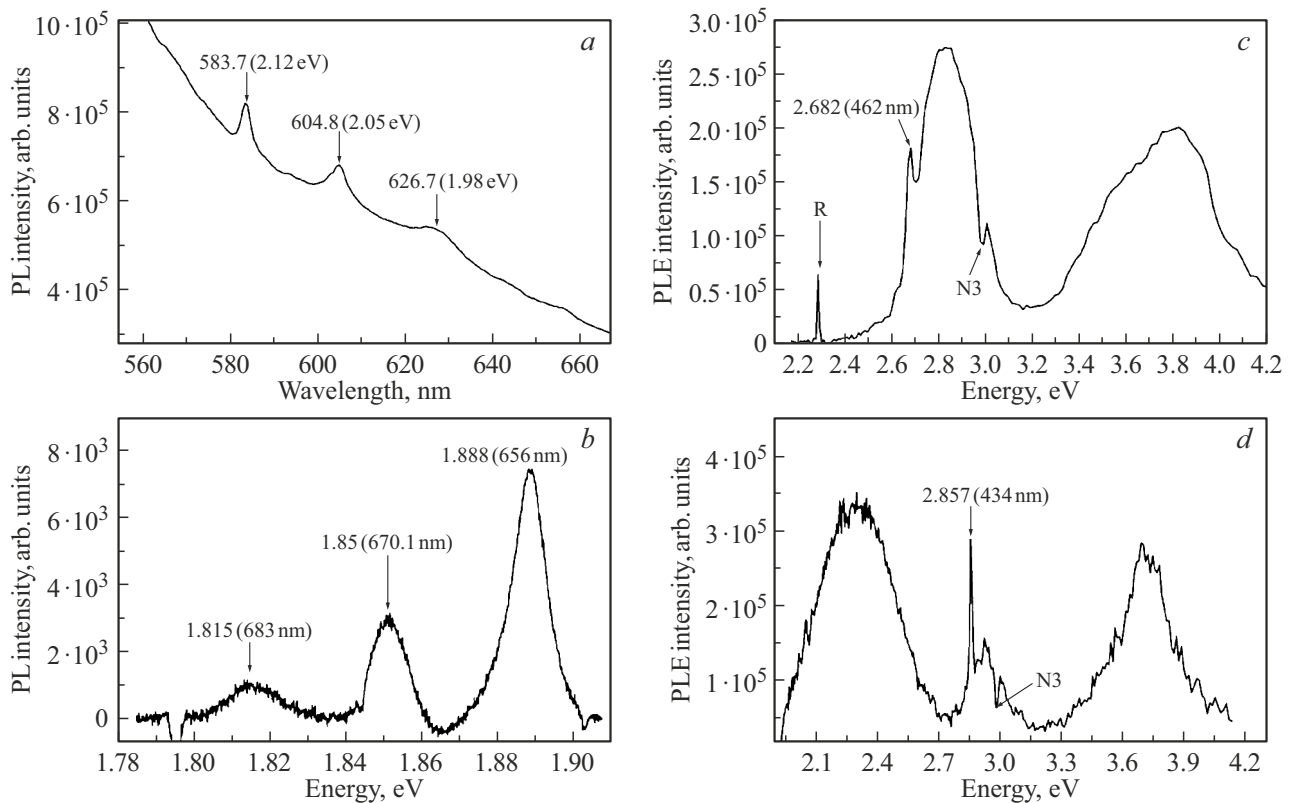


Рис. 4. Спектры эмиссии ФЛ (*a, b*) и спектры возбуждения (*c, d*) для линий 584 (*a, c*) и 656 nm (*b, f*). $T \approx 300$ K. R обозначена линия КР.

ние, уменьшение интенсивности линии и смещение в длинноволновую область до 626.7 nm. Одновременно в спектре ФЛ появляется слабая линия 584 nm. Спектр возбуждения линии 584 nm (рис. 4, *c*) имеет БФЛ 462 (2.682 eV) nm с фоновым крылом до 400 nm (3.1 eV).

Как отмечалось выше, в спектрах ФЛ при $T \approx 300$ K наблюдается появление БФЛ 656.6 nm с двумя фоновыми повторениями 670.1 nm (1.85 eV) и 683 nm (1.815 eV), с интервалами между энергиями бесфононного перехода и фононного повторения $\Delta E_1 = 38 \pm 2$ meV и $\Delta E_2 = 73 \pm 2$ meV соответственно (рис. 4, *b*). В спектре возбуждения линии 656 nm наблюдается БФЛ 434 (2.857 eV) с фоновым крылом до 400 nm (3.1 eV). На спектрах возбуждения линий 584 и 656 nm отмечается полоса реабсорбции на 415.2 nm (2.986 eV), связанная с N3-центром.

В соответствии со спектрами возбуждения ФЛ спектры эмиссии системы 603/700/787 nm на разных длинах волн возбуждения источника имеют разную форму при 297 и 77 K.

Представленные выше особенности фононных спектров и спектров возбуждения системы 603/700/787 nm сведены в табл. 2. Для сравнения табл. 2 дополнена данными из литературных источников.

Спектры возбуждения линий 656 и 700 nm имеют одинаковую форму и общую БФЛ с энергией 2.86 eV и

широким пиком в области около 2.312 eV. На взаимосвязь электронных переходов 656 и 700 nm указывает и структура фононных повторений в спектрах эмиссии.

Аналогичное сходство у линий системы 584 и 603 nm. Их спектры возбуждения имеют общую БФЛ с энергией 2.682 eV. И если предположить, что структура фононного спектра БФЛ 584 nm состоит из одного фононного повторения с интервалом $\Delta E \approx 69$ meV (подобно БФЛ 603 nm), то следует ожидать его появления в спектре эмиссии с энергией 2.055 eV (603.3 nm) на месте широкой БФЛ 604.8 nm. Таким образом, отсутствие наблюдаемых фононных повторений БФЛ 584 nm в спектре эмиссии можно объяснить наложением на БФЛ 603 nm.

Особенности БФЛ 584/603 и 656/700 nm (рис. 5) подобны особенностям системы S3 (N_2NiV_2), представленным в работе [18], где наблюдается два излучательных перехода — спин-разрешённый 2.621 eV (473 nm) при $T = 70$ K и спин-запрещённый 2.496 eV (496 nm) при $T = 170$ K с разностью энергий между уровнями 125 meV. В системе 603/700/787 nm разность между излучательными уровнями 1.888 eV (656 nm) и 1.77 eV (700 nm) составляет 118 meV. Для излучательных уровней 2.124 eV (584 nm) и 2.054 eV (603 nm) разность равна 66 meV. Ожидается, что дальнейшее исследование кинетики затухания и температурных зависимостей системы 603/700/787 nm подтвердит предполагаемую модель

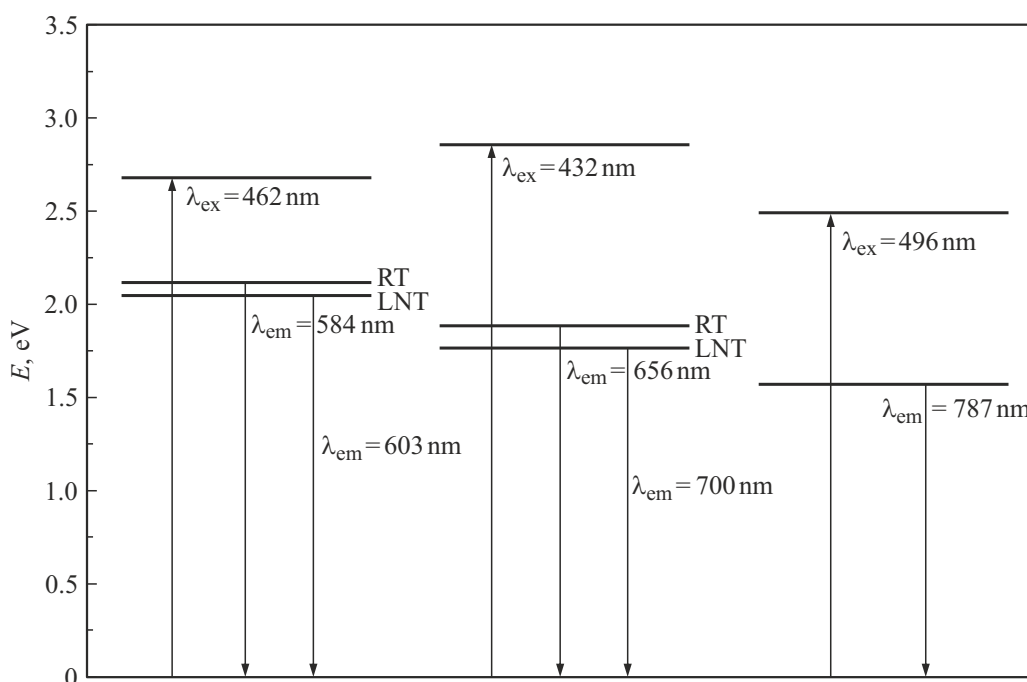


Рис. 5. Схема энергетических уровней и квантовых переходов ФЛ-системы 603/700/787 nm.

Таблица 2. Особенности спектров эмиссии и возбуждения системы 603/700/787 nm

λ_{pl} , nm	E_{pl} , eV	FWHM, meV	ΔE , meV	S	E_{ple} , eV	Источник
603.7	2.054	3.3	69 ± 1	1.0 ± 0.1	2.683	настоящая работа
700.6	1.77	3	38 ± 1 63 ± 1	1.2 ± 0.3	2.87 1.894 2.312	
787.2	1.575	3.8	37 ± 2 69 ± 1	0.7 ± 0.3	2.496	
583.7	2.124	5.4	–	–	2.682	
656.6	1.888	8.7	38 ± 2 73 ± 2	–	2.857	
603.8	2.053	–	~ 70	–	–	[1]
700	1.771	–	~ 40	–	330, 450	
788%	1.573	–	~ 40	–	–	
603.5	2.055	–	33 90	–	–	[4]
700.3	1.771	–	40 60	–	–	
786.6	1.576	–	–	–	–	
700.5	1.770	3.4	63 120 175	–	–	[9]
787.1	1.575	4.6	38 94 141	–	–	
700.1	1.771	–	18	–	–	[8]

спин-запрещённых переходов для БФЛ 603 и 700 nm, характерную для примеси *d*-элементов.

Представленная нами схема энергетических уровней, сила электрон-фононного взаимодействия и предполагаемый механизм спин-запрещённых переходов ФЛ системы 603/700/787 nm подобны ОАЦ на основе никель-азотных ДКС (S2, S3, 523 и 793 nm). Однако, по нашим данным, система часто встречается в природных кристаллах без В-центров и не связана с наличием

междоузельных атомов Ni, которые стабильны при отжиге и имеют БФЛ 883/885 nm в спектре ФЛ. Более того, карты распределения интенсивностей БФЛ 787 nm по трём исследуемым нами кристаллам соотносятся с картами распределения интенсивностей водородного центра 3107 cm^{-1} . Таким образом можно заключить, что ФЛ-система 603/700/787 nm обусловлена комплексным ДКС, в составе которого принимают участие никель и водород.

Заключение

В ФЛ-системе 603/700/787 нм наблюдается пять бесфонных излучательных переходов с энергетическими уровнями 2.124, 2.054, 1.888, 1.77 и 1.575 eV. Первые два перехода 2.124 и 2.054 eV происходят с одного возбуждённого уровня 2.68 eV и могут быть интерпретированы как спин-запрещённый 2.054 eV и разрешённый 2.124 eV переходы. Аналогичное поведение наблюдается для пары переходов 1.888 и 1.77 eV с возбуждённым уровнем 2.86 eV. Излучательный переход 1.575 eV происходит с возбуждённого уровня 2.496 eV и, вероятно, имеет другой механизм люминесценции. Исходя из полученных результатов, актуально изучение температурных зависимостей и кинетики затухания системы 603/700/787 нм.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН и гранта РФФ 21-77-20026. И.А. Вайнштейн и С.С. Савченко благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ, проект FEUZ-2023-0014.

Измерения спектров поглощения проводились в НОЦ НАНОТЕХ, УрФУ. Часть спектров ФЛ записана на оборудовании ЦКП „Геоаналитик“ ИГГ УрО РАН. Спектры возбуждения и эмиссии получены в ЛИВС ЦКП, СПГУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.П. Плотникова, Ю.А. Ключев, И.А. Парфианович. Мин. журн., **2** (4), 75 (1980).
- [2] L. Tretiakova. Eur. J. Mineral., **21**, 43 (2009). DOI: 10.1127/0935-1221/2009/0021-1885
- [3] Г.Б. Боккий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, В.И. Непша. *Природные и синтетические алмазы* (Наука, М., 1986).
- [4] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens. Diamond Relat. Mater., **11** (1), 125 (2002). DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00533-7
- [5] A.R. Lang, A.P. Yelisseyev, N.P. Pokhilenko, J.W. Steeds, A. Wotherspoon. J. Cryst. Growth., **263** (1), 575 (2004). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.116
- [6] A.R. Lang, G.P. Bulanova, D. Fisher, S. Furkert, A. Sarua. J. Cryst. Growth., **309** (2), 170 (2007). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.09.022
- [7] V.A. Nadolinny, A.P. Yelisseyev, J.M. Baker, M.E. Newton, D.J. Twitchen, S.C. Lawson, O.P. Yuryeva, B.N. Feigelson. J. Phys.: Condens. Matter, **11** (38), 7357 (1999). DOI: 10.1088/0953-8984/11/38/314
- [8] A. Yelisseyev, V. Nadolinny, B. Feigelson, Y. Babich. Int. J. Mod. Phys. B, **16** (6), 900 (2002). DOI: 10.1142/S0217979202010580
- [9] Y.K. Vohra, C.A. Vanderborgh, S. Desgreniers, A.L. Ruoff. Phys. Rev. B, **39** (8), 5464 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.39.5464
- [10] Е.А. Васильев, И.В. Клепиков, И.В. Антонов. Записки РМО, **147** (4), 126 (2018). DOI: 10.30695/zrmo/2018.1474.10
- [11] E.A. Vasilev. In: *XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences*, ed. by Y. Marin (Springer, Cham, 2021), p. 597. DOI: 10.1007/978-3-031-23390-6_75
- [12] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [13] Ф.А. Степанов, А.С. Емельянова, А.Л. Ракевич, Е.Ф. Мартынович, В.П. Миронов. Изв. РАН. Сер. физ., **83** (3), 371 (2019). DOI: 10.1134/S0367676519030232
- [14] Е.В. Ильин, Е.В. Соколов, О.П. Юрьева. ФТТ, **12** (7), 2223 (1970).
- [15] I.N. Kupriyanov, V.A. Gusev, Yu.M. Borzdov, A.A. Kalinin, Yu.N. Pal'yanov. Diamond Relat. Mater., **8** (7), 1301 (1999). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00122-3
- [16] J. Walker. Rep. Prog. Phys., **42** (10), 1605 (1979). DOI: 10.1088/0034-4885/42/10/001
- [17] Е.Ф. Мартынович, В.М. Сапожников. Опт. и спектр., **48**, 1221 (1980).
- [18] E. Pereira, L. Santos. J. Lumin., **45**, 454 (1990).