

## Спектральные особенности 1.72 eV эмиссионного центра на основе никеля в обогащенных азотом микрокристаллах алмаза

© В.Ю. Осипов<sup>1,2</sup>, И.Е. Калия<sup>2</sup>, Ф.М. Шахов<sup>1</sup>, К.В. Богданов<sup>2</sup>, А.В. Баранов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО,  
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: osipov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 27.11.2025 г.

В окончательной редакции 27.11.2025 г.

Принята к публикации 03.12.2025 г.

Исследованы спектры люминесценции алмазных микрокристаллов, синтезированных при высоких давлениях (5 GPa) и температурах (1650 °C) с использованием никелевого катализатора по механизму спонтанной кристаллизации. 1.72 eV эмиссионный центр, связанный с никелем, характеризуется сложной спектральной структурой, связанной с расщеплением бесфононной линии 1.72 eV и репликами от локальных фононных мод, где все спектральные линии уширены. Уширение спектральных линий связано с присутствием в ковалентной решетке алмаза примесей азота и других дефектов, как точечных, так и коллективных, в большой концентрации. Выявлены температурные зависимости параметров эмиссионных линий оптического центра.

**Ключевые слова:** синтетический алмаз, никелевый катализатор, ковалентная решетка, комплексы никеля и азота, оптические центры, люминесценция, спектральные мультиплеты.

DOI: 10.61011/OS.2026.02.62688.4247-25

### Введение

Синтетические алмазные кристаллы и микрокристаллы, выращиваемые в условиях высоких давлений и высоких температур, представляют определенный интерес для построения передовых устройств современной фотоники, устройств передачи и оптической обработки данных, а также разнообразных датчиков и сенсоров [1,2]. Это в основном обусловлено беспрецедентным разнообразием оптических центров с уникальными характеристиками, образуемых в кристаллах алмаза [3]. Среди наиболее известных эмиссионных оптических центров в алмазе — азотно-вакансионные центры (NV<sup>-</sup> и NVN), центры состава кремний-вакансия (SiV), германий-вакансия (GeV), никель замещения Ni<sub>s</sub><sup>+</sup> (883 nm), замещающий углерод атом вольфрама, а также многие другие [4–6]. Подавляющее число оптических (и парамагнитных) центров в алмазах было хорошо известно еще до начала 2000-х годов [7–12]. При этом именно примесный никель и его комбинации в кристаллической решетке с другими гетероатомами или дефектами, такими как азот, вакансии и элементарный водород, обусловили появление обширной группы оптических центров, активно изучаемых исследователями с начала 2000-х [13–15]. Интерес к последним обусловлен оптической эмиссией за границей видимого диапазона спектра (700–900 nm) и относительной стабильностью таких центров. В данной работе мы исследуем алмазные кристаллы, изготовленные с использованием никелевого катализатора методом спонтанной кристал-

лизации (без использования геттера азота и введения центров кристаллизации) в условиях высоких давлений и высоких температур. Использование никелевого катализатора и отсутствие геттера азота обуславливают присутствие примесей никеля в количестве до 10 ppm в алмазной матрице, превалирование примесей азота (до ~ 290 ppm) и появление сложных комплексов состава NiN<sub>x</sub> в ковалентной решетке алмаза. При этом никель входит в растущую алмазную решетку из материала расплава-катализатора, а азот — из атмосферы воздуха. Использование никеля в качестве металла-катализатора, приводящее к формированию в растущей алмазной матрице сложных оптических центров на основе никеля, известно достаточно давно. Многие из этих центров, имеющих характерные спектральные сигнатуры, были ранее успешно идентифицированы [3].

Оптические эмиссионные центры состава NiN<sub>x</sub> рассматривались нами недавно в [16]. В данной работе нами рассматривается оптический эмиссионный центр со сложной спектральной сигнатурой в виде секстета в диапазоне 695–770 nm.

### Образцы и методы исследований

#### Приготовление образцов

Микрокристаллические алмазы синтезировались в условиях высоких давлений (5 GPa) и температур (1650 °C) в квазиравновесных условиях по методике,

изложенной в [17], с использованием никелевого катализатора. Время синтеза алмазных кристаллитов составляло 90 с. В качестве шихты для синтеза использовалась никель-графитовая смесь. Для приготовления смеси использовались коммерческий никелевый электролитический порошок марки ПНЭ-1 (ГОСТ 9722-97) и графитовый электродный порошок марки ЭГ15 (для изготовления электродов) коммерческого качества с зольностью менее 0.05 wt%, произведенные по российским стандартам. Размер графитовых частиц составлял 315–400  $\mu\text{m}$ , а размер никелевых частиц не превышал 71  $\mu\text{m}$ . Подготовленную смесь порошков графита (50 wt%) и никеля (50 wt%) загружали в центральную часть камеры высокого давления тороидального типа. Объемная доля никеля в смеси составляла около 10%. Металлический геттер для связывания азота в шихту не добавлялся с целью получения кристаллов с повышенным содержанием азота. Отметим, что используемый тип синтеза (спонтанная кристаллизация) не предусматривал введение в шихту алмазных затравок микронных размеров, т.е. центров кристаллизации. При спонтанной кристаллизации без использования алмазных затравок средний размер выращиваемых кристаллитов оказывается больше, чем с использованием затравок, и задается в основном только размером графитовых частиц в шихте. При температуре 1650 °С и давлении 5 GPa никель плавится и растворяет в себе углерод. В процессе синтеза графит постепенно растворяется в расплавленном никеле и выделяется из него постепенно порциями в форме алмазных кристаллитов. Вследствие непрерывного массопереноса углеродного материала через расплавленный никель формирующиеся микрокристаллы обогащены никелем. После окончания синтеза алмазные микрокристаллы выделялись из спека путем его первичного размола, вытравливания металлического никеля и неалмазной фазы в горячих кислотах и промывке в кипящей воде. Полученный микрокристаллический алмазный порошок затем фракционировался с помощью 125  $\mu\text{m}$  сита. Полученным микрокристаллам (фракция 125+  $\mu\text{m}$ ) было присвоено имя MD1.

*Элементный анализ*, проведенный методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, показал, что синтезированные микрокристаллы содержат никель (1033 ppm), медь (283 ppm) и цирконий (1.8 ppm). Большое содержание никеля в материале обусловлено его использованием в качестве металла-катализатора при синтезе алмаза, при этом по данным рентгеновской дифрактометрии никель присутствует в решетке алмаза в виде наночастиц кубического никеля размером до 14 nm. По данным статической магнитометрии, выполненной при комнатной температуре, концентрация суперпарамагнитных наночастиц никеля в алмазной матрице составляет  $1.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Каждая наночастица, несущая магнитный момент  $\sim 12\,500 \mu\text{B}$ , содержит в среднем около  $\sim 20\,800$  атомов никеля, а полное содержание металлического никеля в решетке алмаза оказывается равным 1720 ppm (точность  $\pm 2.5\%$ ) [18]. Данная

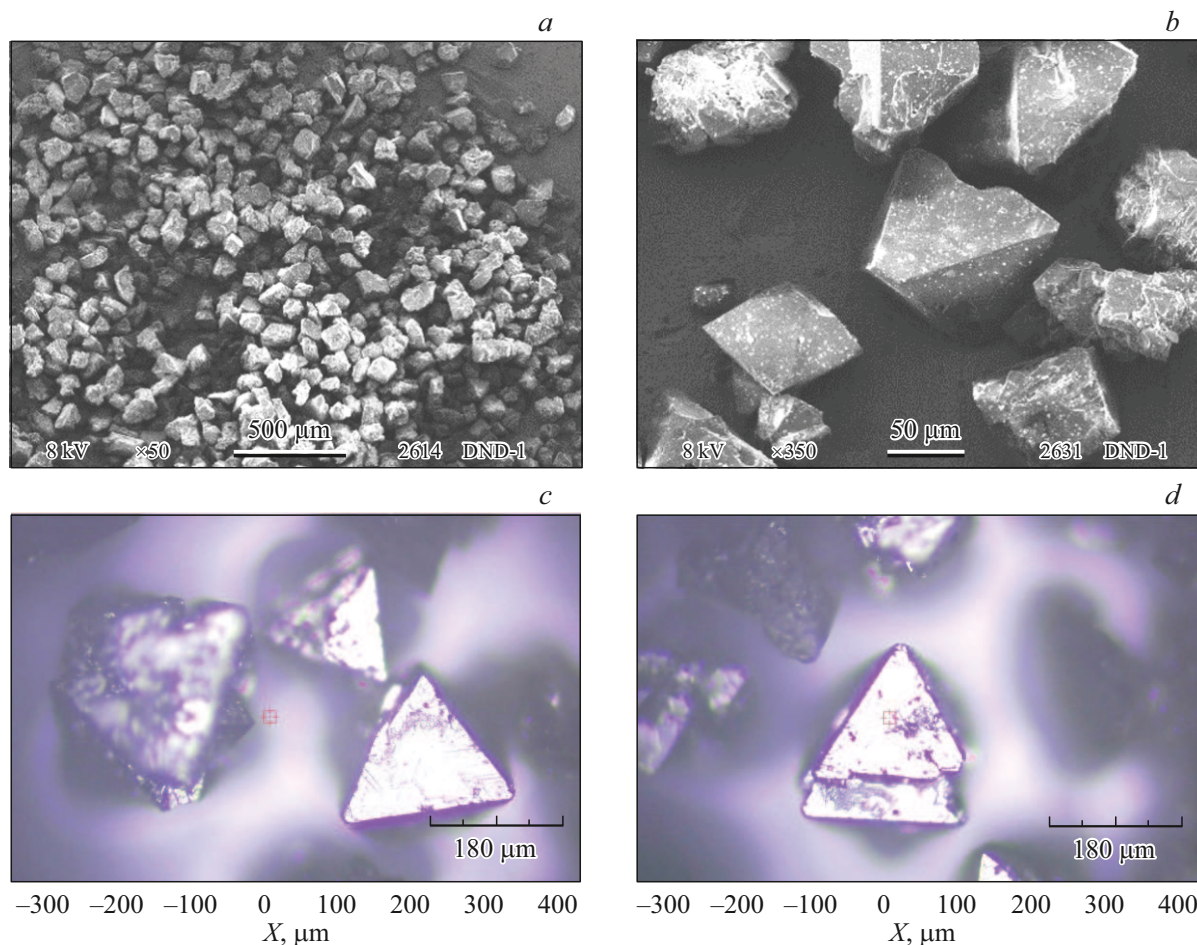
оценка неплохо согласуется с содержанием никеля по данным элементного анализа. Помимо агрегированных форм никель присутствует в решетке алмаза и в форме изолированных примесей. Так, по данным спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в материале присутствуют никелевые центры  $\text{Ni}_5^-$  в зарядовом состоянии  $-1$  в замещающих атомы углерода позициях. Количество таких центров, оцениваемое по интенсивности низкотемпературного ( $T = 90 \text{ K}$ ) сигнала ЭПР с  $g$ -фактором  $g = 2.0319$ , составляет около 9.8 ppm. Содержание примесного азота в замещающих углерод позициях в кристаллической решетке составляет  $\sim 230$  ppm по данным инфракрасной спектроскопии (см. разд. „Экспериментальные результаты и обсуждение“).

*Морфология*. Синтезированные в неравновесных условиях микрокристаллы представляют собой частицы произвольной формы, малая часть из которых имеет ограниченную форму в виде правильного октаэдра. Их морфология исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM-6390 (JEOL, Япония). Микрокристаллы, отобранные для оптических исследований, дополнительно фотографировались с помощью оптического микроскопа. СЭМ-изображения, полученные с разным увеличением, хорошо иллюстрируют многообразие синтезированных частиц (рис. 1, *a, b*). Частицы произвольной формы без огранки хорошо видны на рис. 1, *a, b*, а примеры одиночных кристаллических частиц размером  $\sim 180 \mu\text{m}$  с характерными гранями и ребрами показаны на оптических изображениях на рис. 1, *c, d*.

## Методы исследования

Спектры инфракрасного поглощения измерялись с помощью фурье-спектрометра InfraLum FT-08 (Lumex, Россия), оборудованного вставкой Pike EASIDIFF<sup>TM</sup>, в режиме диффузного отражения. Спектральное разрешение составляло  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ . Масса микрокристаллического образца, загружаемого в ячейку объемом  $0.20 \text{ cm}^3$ , составляла около 0.2 g при насыпной плотности  $1.0 \pm 0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Методика конверсии регистрируемых спектров отражения в спектры поглощения, особенности проведения базовой кривой и процедура вычитания фона, используемые при анализе алмазных порошков, описаны в [19].

Спектры люминесценции микрокристаллов предварительно измерялись при комнатной температуре на установке NTEGRA-Spectra II (NT-MDT „Spectrum Instruments“, Россия) с фокусировкой возбуждающего излучения (длина волны 633 nm) с помощью микрообъектива  $100\times$ . Возбуждающее лазерное излучение фокусировалось непосредственно на поверхность выбранного для анализа микрокристалла алмаза или же в его объем на некотором расстоянии от поверхности. Оптические изображения типичного микрокристалла MD1, полученные путем фокусировки на него лазерного излу-



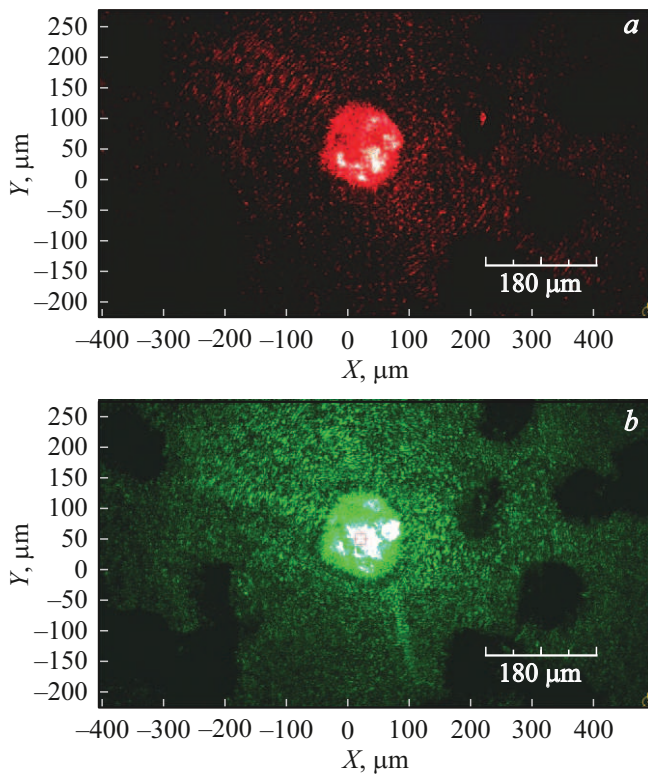
**Рис. 1.** СЭМ-изображения микрокристаллов MD1, полученные при увеличениях  $50\times$  (a),  $350\times$  (b) и ускоряющем напряжении электронного пучка 8 kV, вместе с оптическими изображениями исследуемых частиц (c,d). Шкала: a —  $500\ \mu\text{m}$ , b —  $50\ \mu\text{m}$ , c,d —  $180\ \mu\text{m}$ . Отдельные микрокристаллы с характерными гранями и ребрами хорошо видны на панелях (b,c,d).

чения 633 nm или 532 nm (для сравнения), показаны на рис. 2, a,b. Исследование люминесценции синтезированного микрокристаллического порошка (MD1) проводили путём регистрации спектров на 50–60 отобранных микрокристаллах и последующего их анализа с разделением на группы с характерными спектральными сигнатурами. Спектры люминесценции отдельных отобранных микрокристаллов измерялись в диапазоне температур 78–308 K с помощью рамановского микроспектрометра InVia (Renishaw, Великобритания) с охлаждаемой жидким азотом CCD матрицей и дифракционной решеткой с числом штрихов  $1800\ \text{mm}^{-1}$ . Спектральное разрешение спектрометра составляло  $2\ \text{cm}^{-1}$ . Для работы с криогенным охлаждением использовалась низкотемпературная приставка Linkam THMS 600, а фокусировка возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 633 nm осуществлялась с помощью микрообъектива  $50\times$  с числовой апертурой  $NA = 0.50$  и достаточным рабочим расстоянием для формирования на поверхности исследуемого микрокристалла в низкотемпературной ячейке светового пятна диаметром  $\sim 3\ \mu\text{m}$ . Для получения

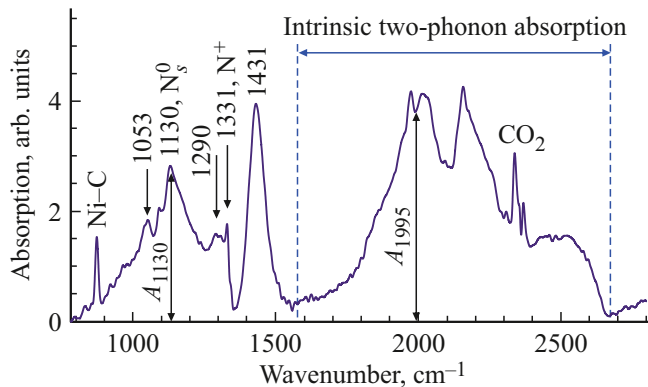
надежных данных спектры при каждой фиксированной температуре регистрировались не менее 5 раз. Полученные спектры люминесценции были скорректированы с учетом функции спектральной чувствительности спектрометра, предварительно определенной с помощью излучения стандартного „черного тела“ (THORLABS, SLS201L/M, США). Сравнение спектров от разных микрокристаллов осуществлялось при необходимости с использованием нормировки интенсивности люминесценции на интенсивность одновременно регистрируемой рамановской линии алмаза при  $1332\ \text{cm}^{-1}$  (691 nm при возбуждении 633 nm) в предположении, что интенсивность последней пропорциональна засвечиваемому объему в толще микрокристалла.

## Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектр инфракрасного поглощения микрокристаллов MD1 показан на рис. 3. Он содержит полосу собственного решеточного поглощения алмаза ( $1600\text{--}2650\ \text{cm}^{-1}$ ) и

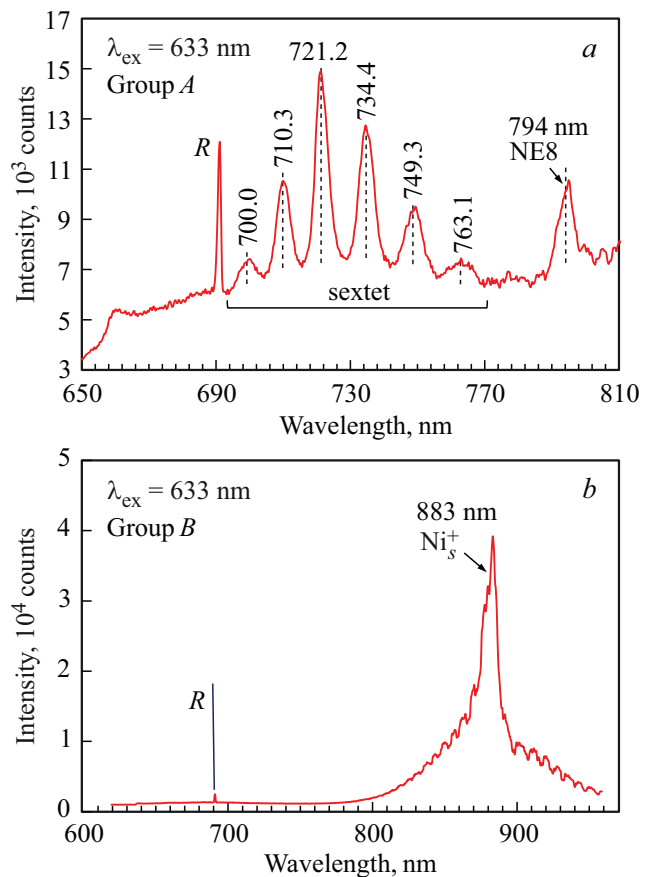


**Рис. 2.** Оптические изображения приклеенного к кварцевой подложке типичного микрокристалла MD1, полученные путем фокусировки на его поверхность (с помощью  $10\times$  микрообъектива) лазерного излучения с длиной волны 633 нм (a) и 532 нм (b). Шкала: a, b — 180  $\mu\text{m}$ .



**Рис. 3.** Спектр инфракрасного поглощения микрокристаллического алмазного порошка MD1.

отдельные полосы/линии, обусловленные поглощением на колебательных модах дефектов или примесных центров в решетке алмаза. Полоса при  $1130\text{ cm}^{-1}$  обусловлена изолированными примесями азота (С-центры,  $\text{N}_s^0$ ) в нейтральном зарядовом состоянии в замещающем положении в решетке алмаза [20], полоса при  $1290\text{ cm}^{-1}$  — азотными димерами (А-центры) в решетке [21], пик  $1331\text{ cm}^{-1}$  — изолированными примесями азота ( $\text{N}^+$ ) в зарядовом состоянии +1. Полоса при  $1431\text{ cm}^{-1}$  —



**Рис. 4.** Спектры люминесценции микрокристаллов алмаза, выбранных из двух групп частиц А и В (панели a и b) микрокристаллического порошка MD1. Оптическое возбуждение — 633 нм (осцилляции в спектральном диапазоне 830–950 нм обусловлены паразитной интерференцией на входном окне фотоприемной матрицы).

не идентифицирована, но присутствует только в спектрах поглощения микрокристаллов с большим содержанием азота и никеля, изготовленных по нашей технологии. Измерение интенсивности пика при  $1130\text{ cm}^{-1}$  позволяет определить концентрацию С-центров в материале в единицах ppm по эмпирической формуле [20]:  $N_C [\text{ppm}] = 25 \mu_{1995} \cdot A_{1130}/A_{1995}$ , где  $A_{1130}$  и  $A_{1995}$  — интенсивности полос поглощения в материале для излучения с волновыми числами 1130 и  $1995\text{ cm}^{-1}$ ,  $\mu_{1995}$  — коэффициент оптического поглощения кристалла алмаза, равный  $12.3\text{ cm}^{-1}$  для инфракрасного излучения с частотой  $1995\text{ cm}^{-1}$ . Согласно такому расчету концентрация С-центров в микрокристаллах MD1 составляет  $\sim 230\text{ ppm}$ .

Спектры люминесценции некоторых отдельных частиц микрокристаллов MD1, измеренные при возбуждающем излучении с длиной волны 633 нм, показаны на рис. 4. В этих спектрах присутствуют отдельные линии и характерные группы линий от различных эмиссионных центров. Это позволяет выделить в синтезируемом микрокристаллическом материале группы частиц

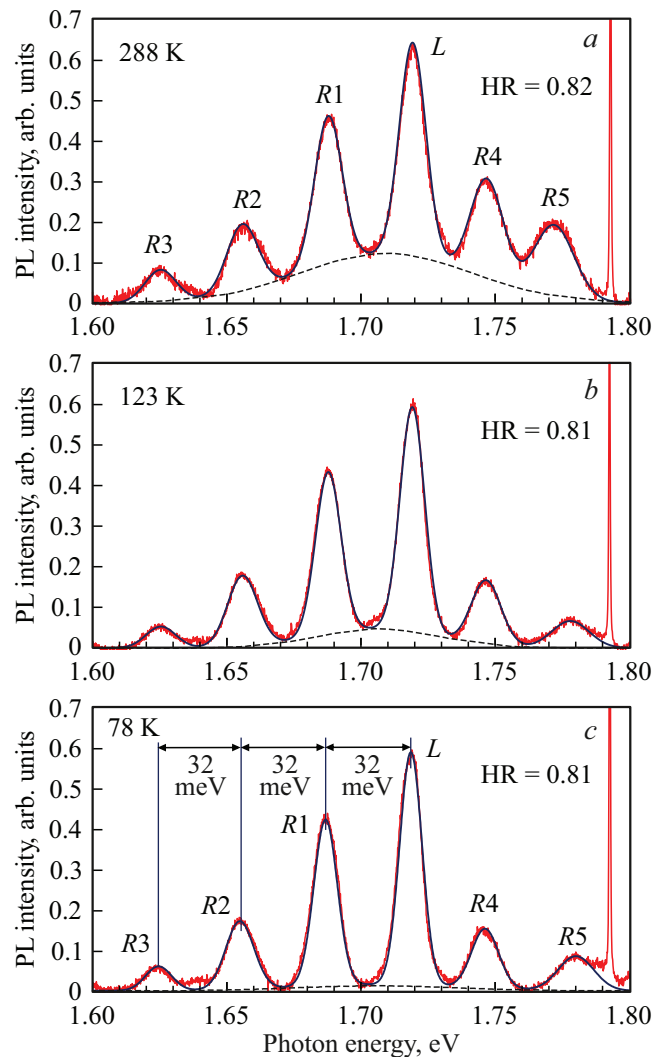
с эмиссионными центрами разного типа, в том числе на основе комплексов состава  $NiN_x$  или изолированных атомов никеля. Первая группа частиц (группа A) демонстрирует характерный уникальный паттерн из шести эмиссионных линий 700.0, 710.3, 721.2, 734.4, 749.3 и 763.1 nm от комплексов предполагаемого состава  $NiN_x$  и эмиссионную линию 794.7 nm от NE8 центров (рис. 4, a). Вторая группа частиц (группа B) демонстрирует высокоинтенсивную линию-дублет 883 nm от  $Ni_s^+$  или  $NiV^-$  центров (рис. 4, b). Доли частиц A и B в микрокристаллическом порошке составляют примерно  $\sim 10\%$  и  $\sim 18\%$ . Помимо этого, в порошке присутствуют алмазные микрокристаллы с эмиссией на  $NV^{(-)}$  центрах. Их доля около 8%. Описание остальных типов частиц с эмиссией в других спектральных диапазонах можно найти в работе [22].

Секстет из шести эмиссионных спектральных линий наблюдается при комнатной температуре с одними и теми же относительными интенсивностями линий в разных алмазных частицах,<sup>1</sup> что позволяет говорить о принадлежности всех линий одному и тому же оптическому центру или двум морфологически связанным друг с другом оптическим центрам, имеющих одинаковое окружение в кристаллической решетке. При этом квартет из линий 721.2, 734.4, 749.3 и 763.1 nm является соответственно бесфононной высокоинтенсивной линией L (721.2 nm) с набором из трех лежащих в стоксовой<sup>2</sup> области равноотстоящих линий R1, R2, R3 (734.4, 749.3 и 763.1 nm), обусловленных локальными колебательными модами „тяжелого“ элемента в люминесцентном комплексе, а эмиссионные линии 700.0 и 710.3 nm (R4 и R5)<sup>3</sup> в антистоксовой области происходят от сопутствующих оптических переходов в том же эмиссионном центре или же в примесном комплексе из нескольких гетероатомов, морфологически связанном с первым. Обе системы эмиссионных линий коррелируют между собой (по относительной интенсивности линий) во всех алмазных частицах группы A микрокристаллов MD1 и не наблюдаются по-отдельности или совместно, но с другими парциальными интенсивностями. Здесь мы предполагаем проявление локальных колебательных мод, связанных с металлическим примесным атомом, в трех спектральных репликах (734.4, 749.3 и 763.1 nm) бесфононной линии 721.2 nm. Учитывая большое содержание никеля в решетке микрокристаллов MD1, данные эмиссионные центры (Ni-Y), по всей видимости, связаны с примесным никелем. Здесь мы используем обозначение Ni-Y, где Y является одним или несколькими агентами из ближайшего окружения

<sup>1</sup> Исследования были проведены на выборке из 50–60 алмазных частиц.

<sup>2</sup> Здесь и далее терминология, связанная со стоксовой и антистоксовой областями, относится к спектральной бесфононной линии 721.2 nm (1.718 eV).

<sup>3</sup> Бесфононной линии и ее репликам в стоксовой области, связанным с локальными фононными модами, присвоены обозначения L, R1, R2 и R3, а двум эмиссионным линиям, лежащим в коротковолновой области, обозначения R4 и R5.



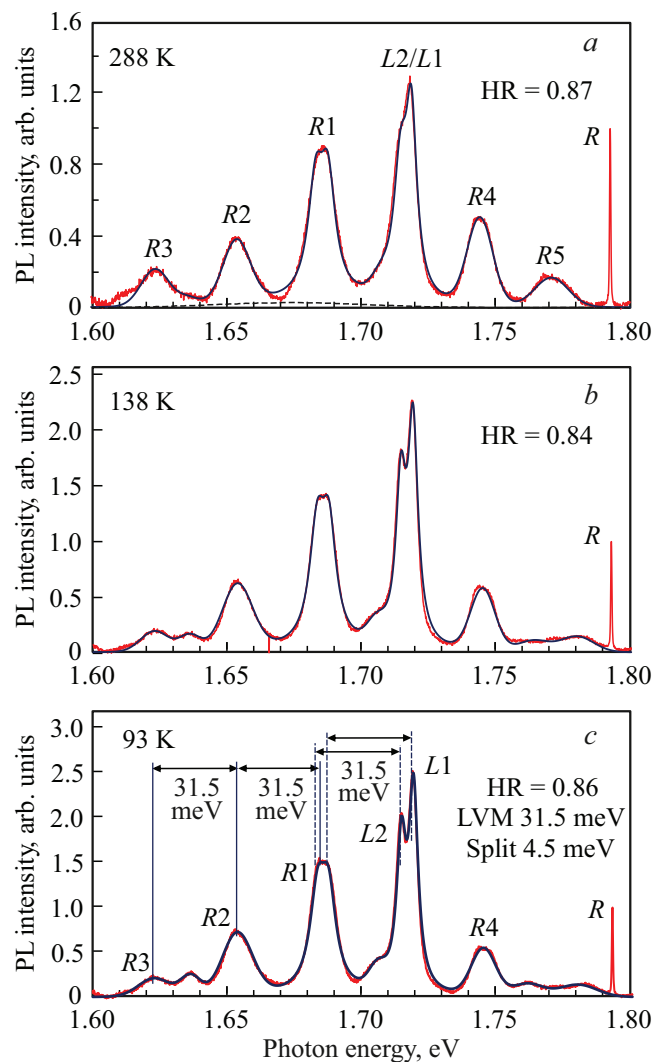
**Рис. 5.** Спектры люминесценции отдельного микрокристалла, выбранного из группы A частиц алмазного порошка MD1, измеренные при температурах  $T = 288$  K (a), 123 K (b), 78 K (c). Красная линия — экспериментальный спектр, синяя линия — симуляционный спектр, полученный с помощью набора контуров гауссова типа. Узкая линия при 1.792 eV — рамановская линия алмаза. Оптическое возбуждение — 633 nm. HR — параметр Хуанга-Риса.

никелевого атома, включая атомы азота, вакансии или другие атомные структуры.

На рис. 5 представлены спектры люминесценции отдельного типичного микрокристалла MD1 из группы A, зарегистрированные при нескольких температурах. Спектры пересчитаны с учетом функции спектральной чувствительности устройства и после вычитания линейного фона нормированы на интенсивность рамановской линии микрокристалла алмаза при 1.792 eV. Видно, что спектральная картина в диапазоне энергий фотонов 1.6–1.8 eV практически не меняется с уменьшением температуры. Расстояние между спектральными линиями R1, R2, R3 в стоксовой области

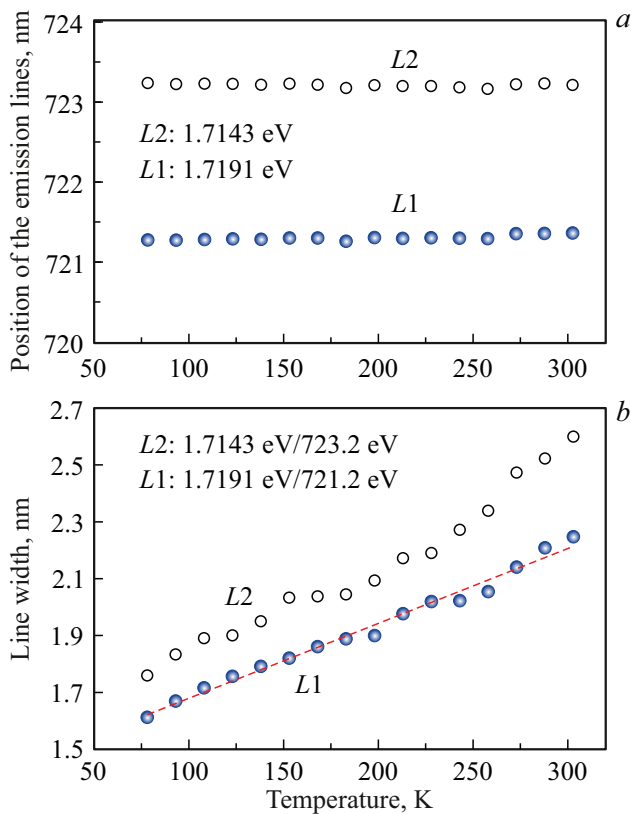
( $< 1.718$  eV), соответствующее энергии локальных колебательных мод „тяжелого“ атома в комплексе, составляет  $\sim 31$  meV и не зависит от температуры в диапазоне 78–300 К. Соотношения интенсивностей в спектральных компонентах (колебательных репликах) системы линий 1.718 eV (721.6 nm) остаются неизменными (с точностью до 7%) при уменьшении температуры. Изменяются немного лишь относительные интенсивности и положение двух отдельных спектральных линий  $R4$  и  $R5$ , находящихся в диапазоне 1.732–1.8 eV. Интенсивность широкой спектральной линии с центроидой при 1.700 eV, показанной на рис. 5 штриховым контуром, при этом плавно уменьшается с понижением температуры до 78 К. Параметр Хуанга–Риса (HR) для бесфононной линии 1.718 eV (721.6 nm) и относящейся к ней стоксовой системы линий составляет 0.82 при  $T = 288$  К. Эта величина, к примеру, немного меньше, чем ( $HR = 1.25$ ) для комплекса вольфрама в решетке алмаза [23]. Величина HR почти не меняется (с точностью до 7–8%) в диапазоне температур 78–288 К. Это означает, что для изучаемого эмиссионного центра сила электронно-колебательного (фононного) взаимодействия примерно постоянна в этом интервале температур. Данная особенность требует дальнейшего изучения.

В группе частиц А алмазного порошка MD1 были также обнаружены микрокристаллы с несколько иными спектральными особенностями и температурной зависимостью интенсивности спектральных компонент. Спектры люминесценции одного из таких микрокристаллов (подгруппа A1) показаны на рис. 6 для трех значений температур — 303, 138 и 93 К. Видно, что при температуре  $T = 93$  К бесфононная линия 1.718 eV (721.6 nm) расщеплена на две спектральные линии ( $L1$  — 1.7191 eV и  $L2$  — 1.7146 eV) со щелью  $\sim 4.5$  meV (при 93 К), а при температуре вблизи комнатной ( $T = 303$  К) расщепление чуть меньше ( $\sim 4.2$  meV), но плохо различимо из-за уширения спектральных линий дублета  $L1/L2$ . При этом с понижением температуры от комнатной до  $T \sim 90$  К линии эффективно „разделяются“ за счет уменьшения ширины этих спектральных линий (рис. 6, средняя (b) и нижняя (c) панели). Колебательные реплики бесфононной линии 1.7146/1.7191 eV также состоят из компонент, каждая из которых является повторением соответствующей компоненты бесфононной линии ( $L1$  или  $L2$ ), отстоящей от нее на целое число квантов локальных колебательных мод „тяжелого“ атома в комплексе. Так, первые две по счету реплики в стоксовой области ( $R1$  и  $R2$ ) хорошо описываются лоренцевскими контурами с центроидами, отстоящими от спектральных компонент  $L1$  и  $L2$  (1.7191 и 1.7146 eV) на величины кратные  $\sim 1.5$  meV. Это проиллюстрировано на рис. 6 (нижняя панель) для спектра люминесценции, полученного при температуре 93 К. Параметр Хуанга–Риса для двухкомпонентной бесфононной линии 1.7146/1.7191 eV (723.11/721.22 nm) и соответствующей стоксовой системы линий, относящихся к спектру



**Рис. 6.** Спектры люминесценции отдельного микрокристалла, выбранного из подгруппы A1 частиц алмазного порошка MD1, измеренные при температурах  $T = 303$  К (a), 138 К (b), 93 К (c). Красная линия — экспериментальный спектр, синяя линия — симуляционный спектр, полученный с помощью набора контуров лоренцева и гауссова типов.  $R$  — рамановская линия алмаза. Оптическое возбуждение — 633 nm. LVM — локальные колебательные моды.

частицы из подгруппы A1, составляет примерно  $\sim 0.86$  при  $T = 93$  К и  $\sim 0.87$  при  $T = 303$  К. Температурная зависимость положения максимумов спектральных линий  $L1$  и  $L2$  показана на рис. 7, a. В интервале температур 78–300 К линии сохраняют свое положение на спектрах (с точностью до  $\pm 0.06$  nm). С понижением температуры от 300 до 78 К линии сужаются примерно в  $\sim 1.5$  раза (рис. 7, b), а интенсивность обеих спектральных компонент  $L1/L2$  увеличивается примерно вдвое. Указанное свойство может быть полезным для задач бесконтактной локальной термометрии микрообъектов, находящихся в камерах высокого давления, в диапазоне температур 50–300 К.



**Рис. 7.** Зависимость длины волны (а) эмиссионных линий дублета L1/L2 (1.7146/1.7191 eV) и ширины (б) спектральных компонент L1/L2 от температуры. Экспериментальные точки: темные кружки — линия L1, светлые кружки — линия L2.

Система из бесфононной линии  $\sim 720$  nm с репликами при  $\sim 736$  и  $\sim 750$  nm, обусловленными  $\sim 36$  meV локальными фононными модами, впервые была описана в работе Освета с сотрудниками в [24] при использовании 710 nm возбуждения. Авторы наблюдали такую систему линий в Ni-содержащих синтетических алмазах (концентрация атомов никеля  $10^{18}$  cm $^{-3}$ ), облученных высокоэнергетическими электронами с дозой  $10^{18}$  e/cm $^2$  и отожженных при 900 °C. При температурах 50–100 K бесфононная линия расщеплялась на две со щелью около 4.7 meV, а при комнатной температуре расщепление было невыраженным.

Впоследствии такая система из двоянной бесфононной линии 720.7/722.7 nm с репликами при 734.1/736.2 и 745.2/747.9 nm была детально зарегистрирована и описана в работе Елисеева с соавторами в [25] при использовании возбуждения от гелий-неонового лазера. Уточненная энергия локальных фононных мод составила 31 meV, а расщепление бесфононной линии — 4.7 meV. При этом такая же симметричная система вибронных линий наблюдалась в исследуемых синтетических алмазах и в антистоксовой области (относительно линии 720.7/722.7 nm) в спектрах возбуждения люминесценции.

Авторы обеих работ [24,25] связывали наблюдаемую ими систему линий с Ni-содержащими эмиссионными

центрами. В [25] эта система линий 1.718 eV, обозначаемая как NE4,<sup>4</sup> была приписана центру, представляющему собой атом никеля, расположенный в центре дивакансии (C $_3$ VNiVC $_3$ ) $^-$ . Однако относительно недавно авторы работы [26] теоретически показали, что все спектральные особенности системы линий 1.718 eV центра NE4 позволяют отнести этот центр к другому комплексу, а именно состоящему из одного атома никеля и трех атомов азота в нейтральном зарядовом состоянии Ni $_s$ (N $_s$ ) $_3^0$ . Такое отнесение было произведено с учетом всех воспроизводимых теорией экспериментально регистрируемых параметров — энергии основного оптического перехода, расщепления оптически возбужденного состояния, энергии локальных фононных мод [26].

Описанная в литературе система линий 1.72 eV неплохо совпадает с наблюдаемой нами 1.718 eV (721.6 nm) системой линий и присутствующими в ней репликами от локальных колебательных мод с энергией  $\sim 31$  meV. Показательно, что в нашем случае для микрокристаллов подгруппы A1 также регистрируется  $\sim 4.5$  meV расщепление как для бесфононной линии 1.718 eV, так и для первых двух ее реплик, связанных с локальными колебательными модами. В нашем случае, однако, для преобладающего числа микрокристаллов группы A все спектральные линии системы 1.718 eV (721.6 nm) в стоксовой области сильно уширены, бесфононная линия 1.718 eV не демонстрирует расщепления (вплоть до температуры 78 K), а параметр Хуанга–Риса не зависит от температуры в диапазоне 78–300 K.

Таким образом, при быстром (до 90 s) синтезе микрокристаллов алмаза методом спонтанной кристаллизации без использования центров нуклеации получают микрокристаллы с оптическими центрами NE4 и широкими эмиссионными линиями. Широкие эмиссионные линии системы 1.718 eV возможно частично обусловлены большой концентрацией центров в решетке алмаза и их разнообразным локальным окружением, состоящим из примесных атомов азота и вакансий в разных количествах. О возможной причине неоднородного уширения спектральных линий в связи с присутствием агрегированных (или кластерных) форм примесного азота в алмазе ранее упоминалось в работе Освета и Сильдоса [27]. Неоднородное распределение базовых донорных и акцепторных примесей (азот и никель) в решетке, находящихся в разных зарядовых состояниях, также должно приводить и к пространственным флуктуациям электростатического потенциала внутри решетки. Все эти факторы приводят к флуктуациям энергетических уровней основного и возбужденного состояний оптического 1.718 eV центра.

Особенности прогрессирующего „расщепления“ бесфононной линии 1.718 eV центра по мере понижения температуры делают данный центр привлекательным

<sup>4</sup> Лейбл NE4 был введен в номенклатуру парамагнитных центров алмаза для обозначения никель-содержащих центров, имеющих определенные сигнатуры в спектрах электронного парамагнитного резонанса и спектрах люминесценции.

для использования в задачах локальной термометрии (в диапазоне 70–300 К и ниже) в ячейках высокого давления при исследованиях свойств твердых тел.

## Заключение

1. С помощью метода высоких давлений и высоких температур при использовании никелевого катализатора синтезированы алмазные микрокристаллы с эмиссионными центрами на основе никеля. Рост микрокристаллов происходит по механизму спонтанной кристаллизации за время  $\sim 90$  с.

2. В синтезированных кристаллах обнаружены эмиссионные центры с 1.718 eV системой спектральных линий, включающей бесфонную линию-дублет 1.7146/1.7191 eV (расщепление  $\sim 4.5$  meV при  $T = 93$  К) и отстоящие от нее реплики от локальных фоновых мод с энергией 31.5 meV.

3. Сильное уширение эмиссионных линий 1.718 eV (NE4) оптического центра связано с большим содержанием примесного азота и никеля в микрокристаллах, и в том числе примесей в агрегированных формах.

4. Вместе с системой эмиссионных линий 1.718 eV (NE4) центра в антистоксовой области (для энергий фотонов  $> 1.72$  eV) обнаружены эмиссионные линии 1.7446 и 1.7712 eV, отстоящие на 25.5 и 52 meV от бесфонной линии 1.7191 eV. Вместе с системой линий 1.7146/1.7191 eV они образуют уникальную спектральную сигнатуру (секстет), являющуюся характеристикой выращенных микрокристаллов.

## Благодарности

В.Ю. Осипов благодарит коллектив лаборатории физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе за содействие в использовании лабораторного оборудования.

## Информация о вкладе авторов

В.Ю. Осипов — постановка задачи и проведение оптических измерений при комнатной температуре, обработка и анализ спектров, структурный анализ, написание статьи, И.Е. Калия — исследование люминесценции и рамановского рассеяния при низких температурах, обработка спектров, К.В. Богданов — исследование люминесценции и рамановского рассеяния, анализ спектров, Ф.М. Шахов — синтез образцов и их первичная химическая обработка, элементный анализ, структурный анализ, А.В. Баранов — анализ данных оптических исследований, разработка концепции и редактирование рукописи.

## Финансирование работы

Эта работа была поддержана Российским научным фондом (соглашение 25-15-00068).

## Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов в рамках исследования, изложенного в данной статье.

## Список литературы

- [1] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko, J. Wrachtrup. *New J. Phys.*, **6**, 98 (2004). DOI: 10.1088/1367-2630/6/1/098
- [2] I. Aharonovich, E. Neu. *Adv. Opt. Mater.*, **2** (10), 911 (2014). DOI: 10.1002/adom.201400189
- [3] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001), 502 p. DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0
- [4] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C. Hollenberg. *Phys. Rep.*, **528** (1), 1–45 (2013). DOI: 10.1016/j.physrep.2013.02.001
- [5] C. Bradac, W. Gao, J. Forneris, M.E. Trusheim, I. Aharonovich. *Nat. Commun.*, **10** (1), 5625 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-13332-w
- [6] A.I. Shames, A. Dalis, A.D. Greentree, B.C. Gibson, H. Abe, T. Ohshima, O. Shenderova, A. Zaitsev, P. Reineck. *Adv. Opt. Mater.*, **8** (23), 2001047 (2020). DOI: 10.1002/adom.202001047
- [7] J. Loubser, J. van Wyk. *Rep. Prog. Phys.*, **41** (8), 1201 (1978). DOI: 10.1088/0034-4885/41/8/002
- [8] V. Nadolnny, A. Yeliseyev. *Diam. Relat. Mater.*, **3** (9), 1196 (1994). DOI: 10.1016/0925-9635(94)90168-6
- [9] J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang, M.K. Bowman. *Phys. Rev. B*, **41**, 3905 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.41.3905
- [10] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida. *Phys. Rev. B*, **42**, 9843 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.42.9843
- [11] A.T. Collins. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 417 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00314-3
- [12] H. Kanda, K. Watanabe. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 1463 (1999). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00070-9
- [13] R.N. Pereira, A.J. Neves, W. Gehlhoff, N.A. Sobolev, L. Rino, H. Kanda. *Diam. Relat. Mater.*, **11**, 623 (2002). DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00578-7
- [14] L. Chen, W. Shen, C. Fang, Y. Zhang, P. Mu, G. Zhou, Q. Wang, X. Jia. *Cryst. Growth Des.*, **20** (5), 3257 (2020). DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00080
- [15] N.S. Kurochkin, V.M. Korshunov, A.V. Gritsienko, V.V. Sychev, I.V. Taydakov. *Opt. Mater.*, 117262 (2025). DOI: 10.1016/j.optmat.2025.117262
- [16] I.E. Kaliya, V.Y. Osipov, F.M. Shakhov, K. Takai, K.V. Bogdanov, A.V. Baranov. *Carbon*, **219**, 118839 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2024.118839
- [17] F.M. Shakhov, V.Yu. Osipov, A.A. Krasilin, K. Iizuka, R. Oshima. *J. Solid State Chem.*, **307**, 122804 (2022). DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122804
- [18] F.M. Shakhov, R. Oshima, V.V. Popov. *J. Phys. Chem. Sol.*, **185**, 111770 (2024). DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111770
- [19] F.M. Shakhov, I.A. Ruchkin, K.S. Prilezhaev, A.M. Abyzov. *Diam. Relat. Mater.*, **161**, 113074 (2026). DOI: 10.1016/j.diamond.2025.113074
- [20] R.M. Chrenko, H.M. Strong, R.E. Tuf. *Philos. Mag.*, **23** (182), 313–318 (1971). DOI: 10.1080/14786437108216387

- [21] I. Kiflawi, A.E. Mayer, P.M. Spear, J.A. Van Wyk, G.S. Woods. *Philos. Mag. B*, **69** (6), 1141–1147 (1994). DOI: 10.1080/01418639408240184.
- [22] V.Yu. Osipov, F.M. Shakhov, A.D. Trofimuk, K. Takai. *Mend. Comm.*, **35** (4), 379–382 (2025). DOI: 10.71267/mencom.7649
- [23] K.V. Bogdanov, I.E. Kaliya, M.A. Baranov, S.A. Grudinkin, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, A.V. Baranov. *Materials*, **15** (23), 8510 (2022). DOI: 10.3390/ma15238510
- [24] A. Osvet, A.P. Yelisseyev, B.N. Feigelson, N.A. Mironova, I. Sildos. *Radiat. Eff. Defects S.*, **146** (1–4), 339–348 (1998). DOI: 10.1080/10420159808220306
- [25] A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos, A. Osvet, V. Nadolnny, B. Feigelson, J.M. Baker, M. Newton, O. Yuryeva. *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 2147–2168 (2003). DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00256-5
- [26] G. Thiering, A. Gali. *Phys. Rev. Research*, **3**, 043052 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.043052
- [27] A. Osvet, I. Sildos. *Radiat. Eff. Defects S.*, **136** (1–4), 227–231 (1995). DOI: 10.1080/10420159508218825