

УДК 535.8:535.37

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СПЕКТРОВ КРАСНОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЛМАЗОВ

© 2019 г. Ф. А. Степанов^{1,2,*}, А. С. Емельянова^{1,2}, А. Л. Ракевич²,
Е. Ф. Мартынович^{1,2}, В. П. Миронов^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

²Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

*E-mail: filial@ilph.irk.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

В алмазных пластинах с азотными дефектами *A* и *B1* методом конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии проведены исследования термических зависимостей люминесценции в плоскостях скольжения (111) при возбуждении лазером 532 нм. При 290 К красное свечение алмаза в плоскостях скольжения определяется свечением центра с бесфоновой линией (БФЛ) 656 нм, при 80 К свечением центра с бесфоновой линией при 701 нм, т.е. разными спектрами.

DOI: 10.1134/S0367676519030232

ВВЕДЕНИЕ

Фотолюминесценция как природных, так и синтетических алмазов достаточно подробно изучена при возбуждении источниками ультрафиолетового (УФ) диапазона спектра, в меньшей мере при возбуждении синим или зеленым излучением лазеров. Как правило, это центры, излучающие в синем или зеленом диапазоне спектра. Характеристики люминесценции обсуждаются в ряде обзорных монографий [1–4]. Красная и инфракрасная (ИК) люминесценция изучена существенно слабее, что объяснялось отсутствием мощных импульсных источников возбуждения.

Длинноволновая (оранжево красная) люминесценция обсуждалась в [5]. В [6] сообщалось о характеристиках центра люминесценции 794 нм (1.56 эВ): колебательные повторения центра обусловлены взаимодействием с колебательной модой с энергией 0.07 эВ, радиационное время жизни центра составляет около 97 нс. В [7] отмечалось, что центр присутствует в секторах роста {111} синтетических алмазов. Предполагалось, что ЭПР аналогом центра 794 является центр NE8, в структуру которого входят атомы никеля и *A*-дефекты.

Природные алмазы имеют сложное внутреннее строение [8–11], дефекты в них распределены весьма неравномерно, и, как правило, локализованы в ростовых зонах или пирамидах. Это позволяет обнаруживать (в том числе, визуально) эти ростовые слои и пирамиды, зоны напряжений,

следы пластической и хрупкой деформаций. Выделяются характерные для месторождений этапы кристаллизации, которые отличались физико-химическими условиями. Это отражается в составе дефектов, их распределении по объему кристаллов и может применяться при проведении геолого-поисковых работ [12]. Тем не менее особенности локализации дефектов в отдельных областях кристаллов не всегда учитываются.

Метод конфокальной сканирующей микроспектроскопии обладает высокой локальностью, что позволяет исследовать люминесценцию микроучастков вплоть до отдельных дефектов. Исследования алмазов из россыпей Бразилии [13, 14] показали широкие возможности этого метода применительно к кристаллам малого размера и отдельных микрообластей в них. Возвращение к исследованию алмазов Якутии с применением метода конфокальной сканирующей микроспектроскопии представляет несомненный интерес.

При возбуждении лазером с длиной волны 375 нм обнаружено, что центры *S2* и 794 нм локализованы в ровных прослойках по (111), которые (по мнению авторов) являются плоскостями скольжения при пластической деформации алмазов. Высказано предположение о связи систем *S2* и 794 нм и об участии в структуре центров дислокаций и *B1*-дефектов [15]. В процессе изучения люминесценции данных прослоек обнаружили особенности, например, аномалии в ходе температурного

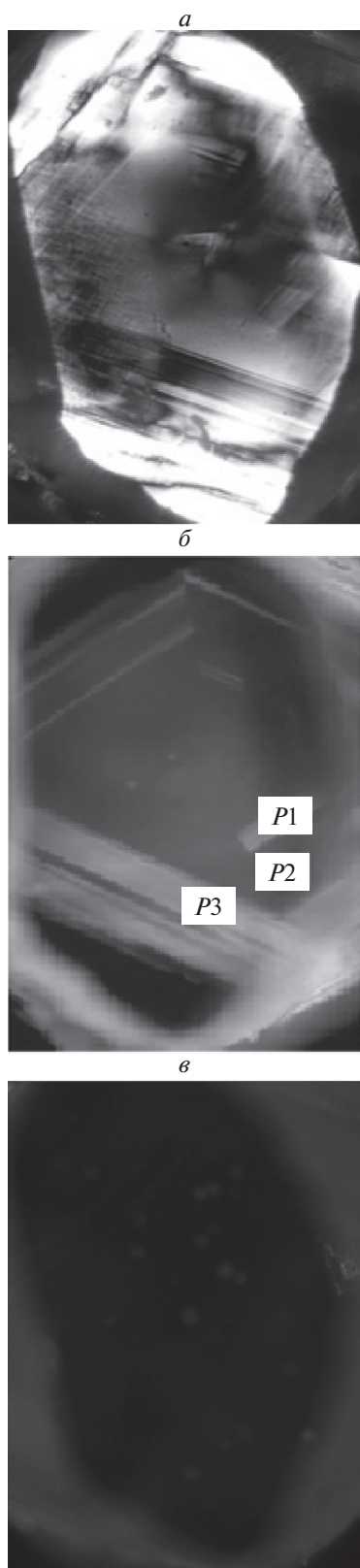


Рис. 1. Образец 1748. *a* – картина двулучепреломления; *б* – распределение люминесценции в образце при возбуждении лазером 375 нм, *P1–P3* – точки измерений; *в* – распределение люминесценции в образце при возбуждении лазером 532 нм.

тушения, особенности при возбуждении другими лазерами, что дало повод изучить люминесценцию этих пластически деформированных областей более подробно. Результаты изучения люминесценции в плоскостях скольжения при возбуждении лазером 532 нм излагаются в данной работе.

ОБРАЗЦЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В экспериментах использованы алмазные пластины, вырезанные из кристаллов по плоскостям (001) или (011). Методом ИК-спектроскопии установлено, что пластины содержат азотные дефекты *A* и *B1* с преимущественным содержанием дефектов *B1*. В экспериментах использовали четыре пластины, в качестве иллюстраций приводятся фото и спектры одной из них. Толщина пластин составляла около 0.5 мм при площади от 3 до 10 мм². Исследования люминесценции и ее термических зависимостей проведены методом конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии с использованием комплекса MicroTime 200.

Возбуждение люминесценции осуществляется импульсными лазерами с длинами волн 375 и 532 нм. Длительность импульсов возбуждения составляет около 70 пс, а частота их повторения регулируется в диапазоне от 31.25 кГц до 80 МГц. Для регистрации спектров использован входящий в комплект установки спектрометр QE65000 фирмы OceanOptics. С целью снижения влияния поверхностных эффектов люминесцентные измерения проводили на участках, расположенных на глубине около 100 мкм под поверхностью пластины.

Пластически деформированные области являются местами с пониженной симметрией кристаллической решетки, в результате чего они наблюдаются как двулучепреломляющие области сквозь скрещенные поляризационные фильтры в виде слоистости по {111} (рис. 1*a*). При возбуждении лазером 375 нм плоскости скольжения дают желто-зеленую люминесценцию и наблюдаются визуально (рис. 1*б*). При возбуждении лазером 532 нм красная люминесценция прослоек, ввиду ее слабой интенсивности, визуально не обнаруживается, пластинки кажутся однородными (рис. 1*в*). Локальную настройку устройства на регистрацию люминесценции плоскостей скольжения производили по желто-зеленой люминесценции, затем, сохраняя настройку, переключали источник возбуждения.

Температурные зависимости интенсивности люминесценции измерены с использованием входящего в комплект установки термостата. Термостат охлаждается жидким азотом и имеет программно-управляемый нагреватель, позволяющий

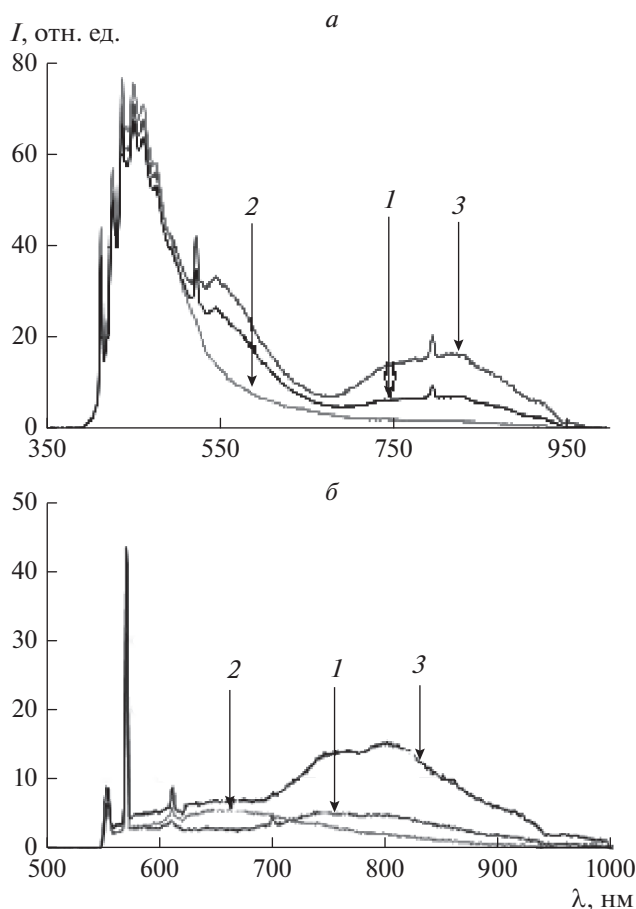


Рис. 2. Образец 1748, спектры люминесценции. *a* – при возбуждении лазером 375 нм; *б* – при возбуждении лазером 532 нм. 1 – измерения в точке *P1*, 2 – в точке *P2*, 3 – в точке *P3*.

получать стабильные температуры (погрешность около 1 К) в диапазоне от 80 до 600 К. Проведены исследования температурных зависимостей интенсивности люминесценции при понижении температуры от 290 до 80 К и в обратном направлении. Спектры регистрировались через каждые 10 градусов, после чего строились зависимости интенсивности люминесценции на избранных длинах волн.

ЛОКАЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОБРАЗЦОВ

Спектры люминесценции образца 1748 при возбуждении лазером с длиной волны 375 нм (точки 1, 2 и 3 на рис. 1*б*) показаны на рис. 2*а* и в основном определяются свечением центров *S2* и центров 794, что соответствует [15].

При возбуждении лазером 532 нм, как при 290, так и при 80 К, во всех спектрах содержится узкая интенсивная линия при 572 нм – КР лазера 532 нм

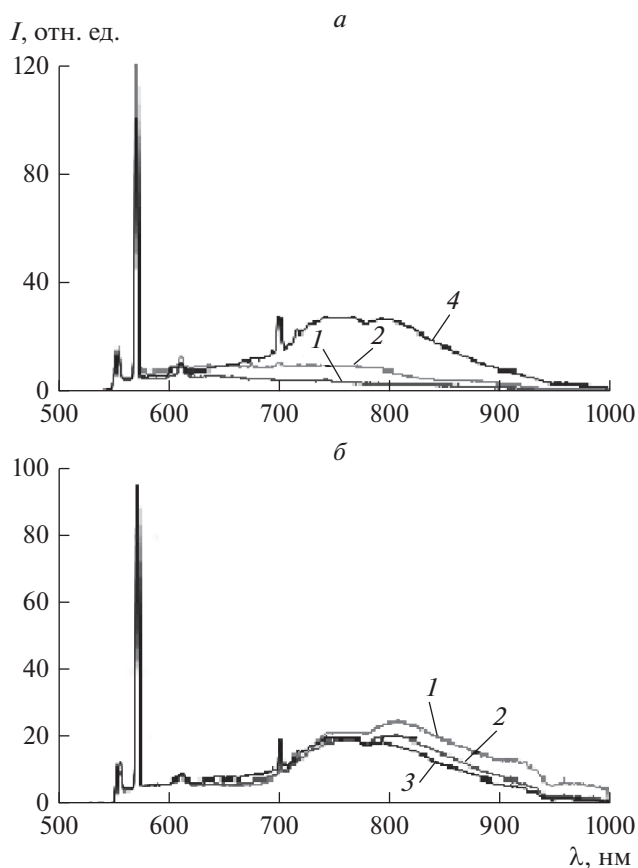


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов 1892 (*a*) и 1898 (*б*), $T = 77$ К. Полосы с БФЛ при 701 нм наблюдаются только в плоскостях скольжения. 1 – измерения в точке *P1*, 2 – в точке *P2*, 3 – в точке *P3*.

в алмазе и особенность при 620 нм – КР второго порядка той же линии. Центр 794 не возбуждается.

При 290 К в спектре присутствует полоса с бесфоновой линией при 656 нм (1.88 эВ) и максимумом при 678 нм (1.82 эВ). Свечение полосы с БФЛ при 701 нм не регистрируется. При 80 К в спектрах регистрируется система с БФЛ 701 нм. Свечение полосы с БФЛ при 656 нм не регистрируется. Таким образом, в данном случае красная люминесценция при 290 и 80 К обусловлена разными центрами. Как следует из рис. 1 и 2*а*, центры содержатся только в пластически деформированных областях (точки *P1* и *P3*), в точке *P2* данные центры не регистрируются.

Аналогичные спектры наблюдали в полосах пластической деформации других образцов (рис. 3), обнаруживались сходные закономерности. Это позволяет утверждать, что обнаруженное явление не является особенностью отдельного кристалла, а именно связано с полосами пластической деформации. Регистрируемое при 290 К свечение центра 656 нм и регистрируемое при

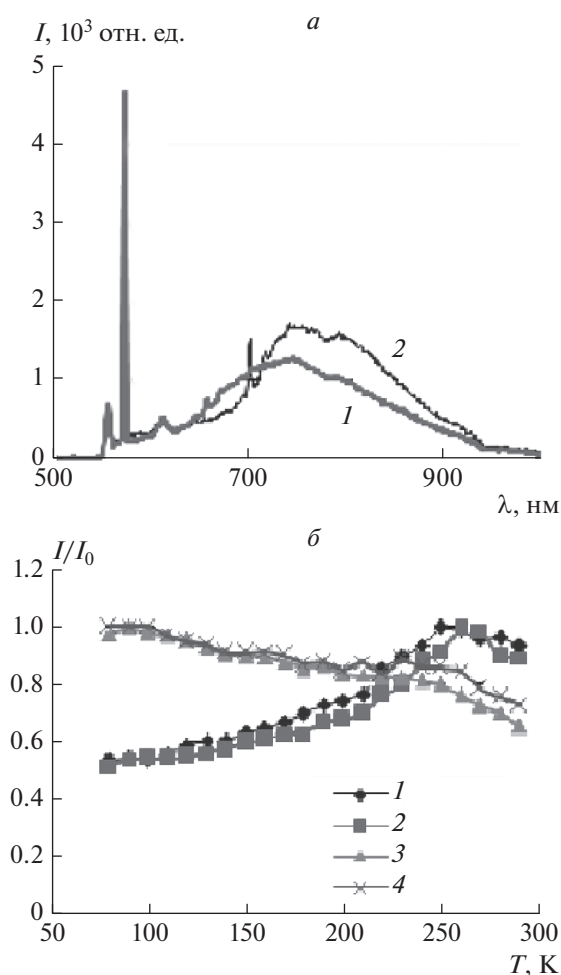


Рис. 4. *a* – Спектры люминесценции (точка *P3*) кристалла 1898 при 280 (*1*) и 80 К (*2*); *б* – температурные зависимости люминесценции в БФЛ и максимумах колебательных крыльев центров 656 и 701 нм (*1* – 655.6, *2* – 674.97, *3* – 701.2, *4* – 751.9 нм).

80 К свечение центра 701 нм (1.76 эВ) локализовано в тех же плоскостях скольжения, что и центры с БФЛ при 523 и 794 нм, в которые, согласно [15], могут входить дислокации и *V1*-дефекты.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ

На рис. 4*a* показаны спектры люминесценции центров одной и той же точки кристалла 1898 при 280 и 80 К. На рис. 4*б* показаны температурные зависимости люминесценции в БФЛ и максимумах колебательных крыльев центров 656 и 701 нм (длины волн 675 и 752 нм соответственно).

Доминирующая в спектре при 290 К полоса 656 нм (1.88 эВ) с максимумом при 675 нм (1.82 эВ) при понижении температуры начинает тушиться в диапазоне температур (200–220 К) и при 120 К практически не обнаруживается (рис. 4). Синхронно с этим процессом в том же диапазоне тем-

ператур (200–220 К) в спектре начинает проявляться система с БФЛ при 701 нм с максимумом в колебательном крыле при 752 нм. Интенсивность этой системы достигает максимума при 80 К. Таким образом, красное свечение при комнатной и азотной температурах обуславливается разными спектрами и соответственно разными переходами (рис. 4*a*), но характер их термических зависимостей указывает на их взаимосвязь (рис. 4*б*). При изменении температуры 290 → 80 К и в обратном направлении 80 → 290 К ход термических зависимостей изменяется слабо (в пределах погрешности измерений), кривые практически повторяются. Явлений, которые можно было бы интерпретировать как температурный гистерезис или термические преобразования дефектов (отжиг), не обнаруживается. Отметим, что красная люминесценция не исчезает полностью, оба центра находятся на “фундаменте”, составляющем 0.3–0.4 общей интенсивности свечения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

При возбуждении лазером 532 нм красное свечение алмаза в полосах пластической деформации определяется свечением центра с БФЛ 656 нм при комнатной температуре и чуть более интенсивным свечением центра с БФЛ при 701 нм при температуре жидкого азота. Таким образом, красное свечение в полосах пластической деформации при комнатной и азотной температурах обуславливается разными спектрами свечения (рис. 4*a*). В поглощении оба перехода не обнаруживаются. Причиной этому может быть как собственно отсутствие поглощения в соответствующих полосах, так и недостаточные для измерения поглощения концентрации дефектов. Это позволяет исключить реабсорбционный механизм обмена энергией между переходами.

Характер температурной зависимости указывает на резонансный механизм передачи энергии от сенсбилизатора к активатору, причем сенсбилизатором является дефект 701 нм, а активатором соответственно, дефект 656 нм. Это согласуется с малым энергетическим зазором между БФЛ центрами (0.12 эВ) и, судя по спектрам люминесценции, относительно большим интегралом перекрытия.

Спектры люминесценции обоих центров слабо интенсивны и локализованы в плоскостях скольжения (пластической деформации) кристаллов. Последнее дает основание предположить, что свечение центров обусловлено запрещенными переходами, причем частичное снятие запрета на переход обусловлено деформационными возмущениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вавилов В.С., Гиппиус А.А., Конорова Е.А.* Электронные и оптические процессы в алмазе. М: "Наука", 1985. 120 с.
2. *Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др.* Природные и синтетические алмазы. М.: "Наука", 1986. 220 с.
3. *Walker I.* // Rep. Prog. Phys. 1979. V. 42. № 10. P. 1605.
4. *Zaitsev A.M.* Optical properties of diamond: a data handbook.: Springer Science & Business Media, 2013. 502 p.
5. *Плотникова С.П., Клюев Ю.А., Парфианович И.А.* // Минералог. журн. 1980. № 4. С. 75.
6. *Мартьянович Е.Ф., Сапожников В.М.* // Опт. и спектроск., 1980. Т. 48. № 6. С. 1221.
7. *Елисеев А.П., Надолинный В.А.* // ДАН. 1992. Т. 326. № 3. С. 524.
8. *Варшавский А.В.* Аномальное дупреломление и внутренняя морфология алмаза. М.: Наука, 1968. 92 с.
9. *Lang A.R.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1974. V. 340. P. 233.
10. *Mironov V., Antonuk B.* // Arch. Mineralogy. 1994. Т. 50. V. 2. P. 3.
11. *Lang A.R., Bulanova G.P., Fisher D. et al.* // J. Cryst. Growth. 2007. V. 309. P. 170.
12. *Миронов В.П., Митюхин С.И.* // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 5. С. 831.
13. *Мартьянович Е.Ф., Миронов В.П., Ракевич А.Л. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 2-2. С. 227.
14. *Mironov V.P., Rakevich A.L., Stepanov F.A. et al.* // Russ. Geol. and Geophys. 2015. V. 56. P. 729.
15. *Степанов Ф.А., Емельянова А.С., Ракевич А.Л. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1220; *Stepanov F.A., Emelyanova A.S., Rakevich A.L. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2017. V. 81. № 9. P. 1099.