

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОГО АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ 800—1050 нм

Е. А. Васильев

УДК 548.4;535.37;549.211

Санкт-Петербургский горный университет,
199106, Санкт-Петербург, 21 линия, 2, Россия; e-mail: vasilev_ea@sptmi.ru

(Поступила 19 ноября 2018)

Для природных кристаллов алмаза при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 785$ нм обнаружены две системы линий фотолюминесценции, приписываемые плоскостям пластической деформации. Первая система состоит из набора отстоящих друг от друга на 0.0435 эВ дублетов с расстоянием между максимумами 0.0162 эВ, положение первой линии 1.392 эВ. Вторая система включает в себя линии 1.309, 1.288, 1.256, 1.214 эВ. Интенсивность систем в отдельных случаях достигает 50 % интенсивности линии комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: алмаз, фотолюминесценция, пластическая деформация.

Two new luminescence systems were revealed in natural diamond crystals with signs of plastic deformation. The systems appear under 785 nm laser excitation at 77 K. The first system consists of a set of doublets 0.0162 eV, the distance between them is 0.0435 eV, the position of the head line is 1.392 eV. The second system includes lines 1.309, 1.288, 1.256, 1.214 eV. The intensity of the systems reaches 50% of the Raman scattering line.

Keywords: diamond, photoluminescence, plastic deformation.

В спектрах алмазов часто встречаются полосы поглощения, обусловленные дислокациями, возникшими в результате пластической деформации. В зависимости от набора и концентрации азотных дефектов, с которыми взаимодействуют дислокации, положение максимума полосы поглощения сдвигается от 550 до 600 нм. Это поглощение определяет розовую, фиолетовую [1—5] или коричневую окраску кристаллов [6—8]. Пластическая деформация кристаллов происходит по двум механизмам — механическому двойникованию и дислокационному скольжению. Механическое двойникование реализуется при меньших температурах, чем дислокационная пластическая деформация [9, 10]. В спектре ИК поглощения коричневых кристаллов, природа окраски которых связана с пластической деформацией, отмечается полоса ~ 4180 см⁻¹ amber-центра [7]. Слои пластической деформации проявляются в рельефе поверхности растворенных кристаллов с криволинейной огранкой как секущая их по {111} штриховка. На поверхности плоскогранных кристаллов слои скольжения или механического двойникования проявляются в виде параллельных цепочек тригональных обратно ориентированных ямок [3, 11]. Исследование двойниковых прослоек и пластически деформированных областей методами абсорбционной и фотолюминесцентной спектроскопии проведено в [2, 7, 8, 11].

В настоящей работе исследована фотолюминесценция (ФЛ) алмаза с полосами пластической деформации в диапазоне 800—1100 нм и выделены две не описанные ранее системы линий.

Исследование проведено на кристаллах алмаза размером 2—4 мм россыпных месторождений Красновишерского района Урала из коллекции Всероссийского научно-исследовательского геологического института имени А. П. Карпинского. Спектры ФЛ зарегистрированы при 77 К в диапазоне 490—1050 нм на спектрометре Renishaw in Via при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 488$ и 785 нм; объектив $\times 50$, спектральное разрешение > 0.1 нм. Коррекция спектральной чувствительности не проводилась. Спектры ИК поглощения измерены на спектрометре Vertex 70 с микроскопом

LUMINESCENCE OF PLASTICALLY DEFORMED DIAMOND IN THE RANGE OF 800—1050 nm

E. A. Vasilev (Saint-Petersburg Mining University, 21 line, 2, Saint-Petersburg, 199106, Russia; e-mail: vasilev_ea@sptmi.ru)

Hyperion1000 при разрешении 2 см^{-1} . Оптическая плотность нормирована по собственному двухфонному поглощению, концентрация азота в форме дефектов А и В; общая концентрация вычислена по известным коэффициентам пропорциональности [12, 13].

После исследования 270 кристаллов в спектрах ФЛ 70 образцов выявлена широкая полоса с максимумом $\sim 720 \text{ нм}$ и серией линий с шагом $\sim 0.03 \text{ эВ}$ в диапазоне $600\text{—}640 \text{ нм}$ [11]. Эти полосы регистрируются совместно с системой люминесценции азотно-вакансионного центра (N_2V_2) НЗ [14] с сильно искаженным фоновым крылом (рис. 1). Наличие системы НЗ в спектрах может быть индикатором как пластической деформации, так и естественного или искусственного облучения [3, 15]. Эти системы часто регистрируются в кристаллах со следами пластической деформации, они проявляются в катодолюминесценции (КЛ) и маркируют плоскости скольжения, пересекающие весь кристалл [3, 16]. Интенсивность ФЛ этих систем очень высокая, и на их фоне часто сложно выделить другие линии.

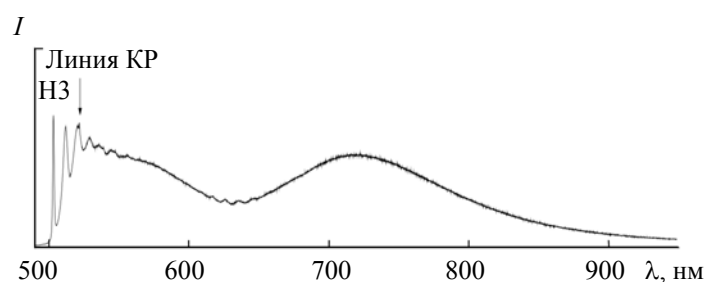


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 488 \text{ нм}$) кристалла алмаза со следами пластической деформации при $T = 77 \text{ К}$

На поверхности большинства исследуемых кристаллов с широкой полосой ФЛ с максимумом при 720 нм отмечается штриховка пластической деформации. На рис. 2, *а*, *б* приведены примеры поверхности кристаллов, на которых можно выделить три системы таких слоев. По линиям $\langle 110 \rangle$ пересечения слоев $\{111\}$ пластической деформации как по сильно деформированным областям кристалла в отдельных случаях развиваются каналы травления (рис. 2, *б*) [17, 18]. При $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$ в объеме таких кристаллов выделяются тонкие слои с зеленой люминесценцией, обусловленные центрами НЗ (рис. 2, *в*), они маркируют плоскости скольжения [16]. Наряду с зеленой ФЛ видно красное свечение с максимумом при 720 нм , его распределение по кристаллу более равномерно. На рис. 2, *г* показана эта же пластина при возбуждении 405 нм . При этом возбуждении в спектре доминирует система НЗ, система НЗ также возбуждается, но ее интенсивность ниже.

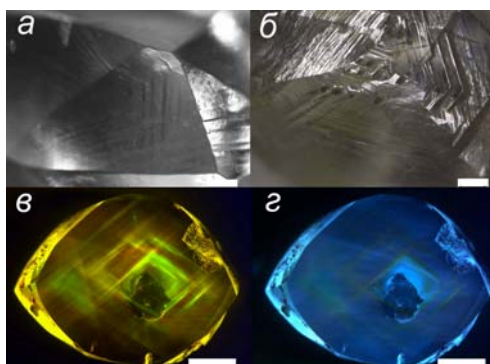


Рис. 2. Проявление пластической деформации на поверхности и в объеме кристаллов алмаза: *а*, *б* — фрагменты поверхности кристаллов с тремя системами плоскостей скольжения или двойникования, по линиям пересечения отдельных слоев в направлении $\langle 110 \rangle$ могут развиваться каналы травления (*б*); распределение ФЛ в объеме кристалла (пластина): *в* — при $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$ через краевой светофильтр 550 нм , *г* — при $\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$ через краевой светофильтр 450 нм , в центре кристалла находятся включения

При $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм в спектрах ФЛ большинства таких кристаллов нами выделены две не описанные ранее в обзорах [14, 19, 20] системы линий люминесценции. Первая система (рис. 3, *а*) состоит из набора дублетов с расстоянием между линиями 0.0162 эВ, расстояние между дублетами 0.0435 эВ, положение головной линии 1.392 эВ (890 нм). Обычно выделяются 4—5 дублетов, ширина (FWHM) линий первого дублета 0.004—0.006 эВ, ширина линий четвертого дублета >0.015 эВ. Вторая система (рис. 3, *б*) включает в себя полосы с максимумами 1.309, 1.288, 1.256, 1.214 эВ. Примечательная особенность этого набора в том, что расстояние между соседними линиями с уменьшением энергии увеличивается на 0.01 эВ. Интенсивность линий в отдельных случаях достигает 50 % интенсивности линии КР, но в большинстве случаев находится на уровне 0.01—2.00 %. Эти две системы встречаются индивидуально, но для многих образцов регистрируются совместно (рис. 3, *в*).

При комнатной температуре указанные выше системы в спектрах не выделяются, при $\lambda_{\text{возб}} = 488$ и 530 нм не регистрируются. При относительно низкой интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 720$ нм интенсивность систем в ближнем ИК диапазоне также очень низкая, может регистрироваться только линия 1.288 эВ. Какой-либо корреляции между концентрацией активных в ИК поглощении дефектов и наличием или интенсивностью этих систем не выявлено. Полоса amber-центра [7] регистрируется в спектрах ИК поглощения 25 % кристаллов с выделенными системами ФЛ. В спектрах поглощения в диапазоне 500—1100 нм особенностей, соответствующих выделенным системам ФЛ, также не выявлено. В исследуемом диапазоне в природных алмазах известно несколько систем линий люминесценции [14]: Н2 (1.256 эВ), 1.245, 1.249, 1.264 эВ, пара 1.328 (933 нм) и 1.360 эВ, система с максимумом 1.339 эВ (926 нм) и спутником при 1.308 эВ [20]. Полоса 1.256 эВ (рис. 3, *а*) совпадает с бесфонной линией центра Н2 [14], но фоновое крыло системы Н2 в спектрах не выделяется. Известно также несколько линий Ni-содержащих дефектов: 1.357, 1.404, 1.413 эВ, дублет 1.400 и 1.403 эВ. Из перечисленных линий в спектрах ФЛ кристаллов исследуемой коллекции регистрируются линия 1.339 эВ (926 нм) со спутником при 1.308 эВ (948 нм) и пара 1.328 эВ (948 нм) и 1.360 эВ (933 нм).

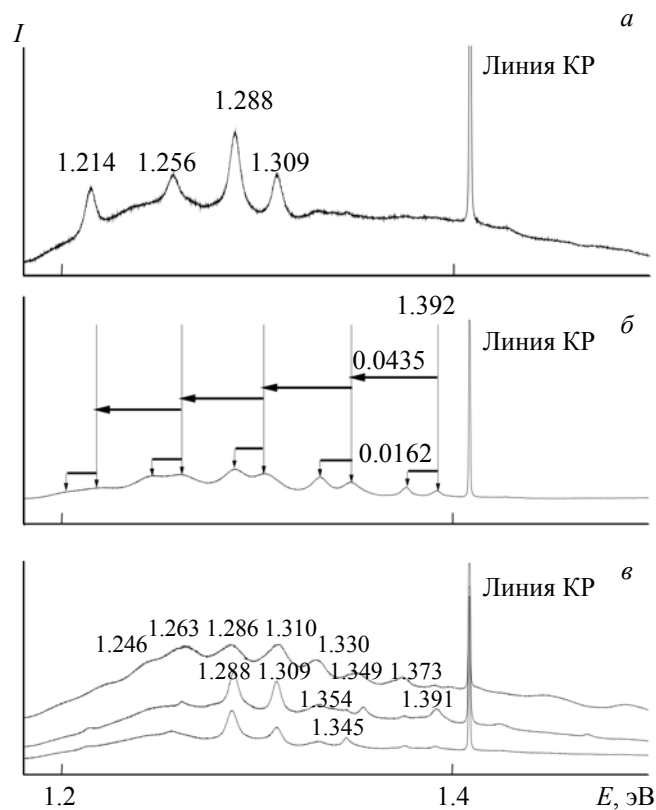


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции кристаллов алмаза с плоскостями пластической деформации: *а* — система линий 1.309, 1.288, 1.256, 1.214 эВ; *б* — система эквидистантных дублетов; *в* — примеры спектров с доминированием отдельных линий и комбинацией двух систем

Исследование и интерпретация полученных результатов осложнены тем, что в пластически деформированных кристаллах алмаза можно выделить несколько различных в структурном отношении областей: неизменные области, плоскости скольжения, плоскости двойникования и объем сдвойникованного алмаза. По-видимому, при объемной перестройке структуры в результате пластической деформации и двойникования возникают не реализуемые при обычных цепочках трансформации азотно-вакансионные дефекты. Исследование природы этих дефектов представляет большой интерес как для понимания трансформации дефектов в алмазе, определения условий роста и постростовых преобразований в природном алмазе [8, 16], так и для изучения дефектообразования в материалах со структурой алмаза.

Таким образом, в кристаллах алмаза с признаками пластической деформации при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм обнаружены две системы линий люминесценции. Первая система состоит из набора эквидистантных дублетов, положение первой линии 1.392 эВ, вторая система — из четырех линий 1.309, 1.288, 1.256, 1.214 эВ, расстояние между которыми увеличивается на 0.01 эВ. Интенсивность этих систем в отдельных случаях достигает 50 % интенсивности линии комбинационного рассеяния. Установлено, что пластическая деформация алмаза приводит к возникновению не только известных систем люминесценции в видимом диапазоне, но и структурированных систем в диапазоне 800—1100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-17-00131).

- [1] **K. S. Byrne, J. Chapman, A. N. Luiten.** *Diam. Relat. Mater.*, **23** (2012) 125—129
- [2] **D. Fisher, S. J. Sibley, C. J. Kelly.** *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 1—10
- [3] **E. Gaillou, J. E. Post, T. Rose, J. E. Butler.** *Microsc. Microanal.*, **18** (2012) 1292—1302
- [4] **K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens.** *Diam. Relat. Mater.*, **11** (2002) 125—131
- [5] **S. V. Titkov, S. V. Krivovichev, N. I. Organova.** *Miner. Mag.*, **76** (2012) 143—149
- [6] **F. De Weerd, J. V. Royen.** *Diam. Relat. Mater.*, **10** (2001) 474—479
- [7] **L. Massi, E. Fritsch, A. T. Collins, T. Hainschwang, F. Notari.** *Diam. Relat. Mater.*, **14** (2005) 1623—1629
- [8] **A. S. Stepanov, A. V. Korsakov, O. P. Yuryeva, V. A. Nadolinniy, M. Perraki, K. De Gussem, P. Vandenaabeele.** *Spectrochim. Acta, A*, **80** (2011) 41—48
- [9] **H. C. De Vries.** *Mater. Res. Bull.*, **11** (1975) 1193—1200
- [10] **A. A. Shiryaev, D. J. Frost, F. Landenhors.** *Diam. Relat. Mater.*, **16** (2007) 503—511
- [11] **E. Gaillou, J. E. Post, N. D. Bassim, A. M. Zaitsev, T. Rose, M. D. Fries, R. D. Stroud, A. Steel, J. Butler.** *Diam. Relat. Mater.*, **19** (2010) 1207—1220
- [12] **S. R. Boyd, I. Kiflavi, G. S. Woods.** *Phil. Mag. B*, **69** (1994) 1149—1153
- [13] **S. R. Boyd, I. Kiflavi, G. S. Woods.** *Phil. Mag. B*, **72** (1995) 351—361
- [14] **A. M. Zaitsev.** *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, Berlin, Springer (2001)
- [15] **Е. А. Васильев, В. А. Петровский, А. В. Козлов.** *Записки Горн. ин-та*, **230** (2018) 107—114
- [16] **D. Howell, D. Fisher, S. Piazzolo, W. L. Griffin, S. J. Sibley.** *Am. Miner.*, **100** (2015) 1518—1527
- [17] **T. E. Lu, J. J. Shigley, I. Koivula, M. Reinitz.** *Diam. Relat. Mater.*, **10** (2001) 68—75
- [18] **M. Schoor, J. C. Boulliard, E. Gaillou, O. Hardouin Duparc, I. Estève, B. Baptiste, B. Rondeau, E. Fritsch.** *Diam. Relat. Mater.*, **66** (2016) 102—106
- [19] **B. Dishler.** *Handbook of Spectral Lines in Diamond*, Berlin, Springer (2012)
- [20] **I. A. Dobrinets, V. G. Vins, A. M. Zaitsev.** *HPHT-Treated Diamonds*, Berlin, Springer (2013)