

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ

М. В. Лукьянович, И. В. Яж и А. С. Кузнецов

Проведено сравнительное изучение спектров фото- и рентгенолюминесценции (ФЛ и РЛ) природных алмазов с центрами *N9*, *N3*, *H3*, *S2* и *S1*. Показано, что полоса *A*, проявляющаяся в спектрах РЛ подавляющего большинства кристаллов, обусловлена центром *N9*. Кроме него в спектрах РЛ наблюдаются в виде самостоятельных полос центры *N3*, *H3* и *S1*, что свидетельствует о рекомбинационном характере их свечения. Установлена взаимосвязь между центрами *N9* и *N3*. Высказано предположение, что центр *H3* образован центром *N9* в сочетании со структурным дефектом. Приведены результаты исследования спектров возбуждения центра *S1*, а также сообщается о присутствии новых систем излучения в спектрах ФЛ алмазов разновидности III.

Из всех известных к настоящему времени примесных и структурных дефектов в природных алмазах наиболее изученными являются центры люминесценции, ответственные за свечение в УФ и видимой областях. Для большинства из них выполнена интерпретация колебательной структуры [1-3], определена точечная симметрия [4, 5] и высказаны предположения об их строении [6, 7]. В то же время довольно мало внимания уделялось проявлению центров свечения, активных при фотовозбуждении ($\lambda=365$ нм), в спектрах рентгенолюминесценции. В работах [8-10] сообщается об обнаружении в них характерной структуры центра *N3*, а в [11] установлено, что спектры рентгенолюминесценции облученных и отожженных алмазов определяются центрами *H3* и *H4*. Авторы [12] считают, что при обоих способах возбуждения проявляются одни и те же центры свечения.

В настоящей работе основное внимание уделено исследованию спектров фото- и рентгенолюминесценции (ФЛ и РЛ) природных алмазов с центрами *N9*, *N3*, *H3*, *S2* и *S1*, относящихся к разновидностям I—IV по [13]. Кроме того, были исследованы спектры возбуждения (СВ) центра *S1*, которые в литературе ранее не описывались. Изученная коллекция насчитывала около 300 образцов из различных месторождений СССР и Африки весом от 0.2 до 1.0 карата. Из части кристаллов были выпилены пластинки с плоскопараллельными гранями толщиной 0.5—1.0 мм.

Спектры ФЛ при 80° К получены на установке, собранной на базе монохроматора УМ-2. Источником возбуждения служила ртутная лампа ПРК-4 ($\lambda=365$ нм). Свечение регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-58 и электронным потенциометром ЭПП-09М. Разрешение установки 5Å. Полученные спектры исправлялись с учетом дисперсии монохроматора и чувствительности ФЭУ. Порог чувствительности установки, при котором разрешается колебательная структура известных центров свечения, — $10^{15} \div 10^{16}$ ат./см³.

Спектры РЛ регистрировались через монохроматор спектрофотометра СФ-4. Источником рентгеновского излучения являлась установка УРС-55 с трубкой БСВ-2 с вольфрамовым анодом ($J=22$ ма, $U=45$ кв). Свечение регистрировалось фотоумножителями М12, FQS-35 с кварцевым окном и ФЭУ-38. Спектры записывались на односекундном электронном потен-

циометре КСП-4. Минимальное количество регистрируемых центров свечения оценивается в $10^{14} \div 10^{15}$ ат./см³. На этой же установке изучалось температурное тушение РЛ алмазов в интервале $100 \div 700^\circ$ К. Образец нагревался вмонтированной в держатель печкой и по мере остывания, что позволяло исключить влияние термовысвечивания, через каждые $25 \div 50^\circ$ записывался весь спектр. При этом заданная температура удерживалась с точностью $\pm 5^\circ$.

СВ при 80° К снимались на установке с непрерывной разверткой по спектру, собранной на базе спектрофотометра СФ-4. Источником возбуждающего излучения служила ксеноновая лампа ДКСШ-1000М. Свечение алмазов, выделенное двойным монохроматором ДМР-4, регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-79 и двухкоординатным самописцем ПДС-021М. Приведение полученных спектров к одинаковому числу квантов возбуждающего излучения осуществлялось с помощью желтого люмогена.

Спектры поглощения в УФ и видимой областях были получены точечным методом (спектрофотометр СФ-4, водородная лампа ДВС-25 и ФЭУ-18 с кварцевым окном) при 80° К.

Спектры РЛ подавляющего большинства исследованных алмазов представляют собой симметричную полосу в интервале $3.5 \div 1.5$ эв с максимумом при 2.6 эв и с шириной 0.8 эв (рис. 1, а). Близость этих параметров к параметрам так называемой полосы А, проявляющейся при возбуждении около края собственного поглощения алмазов [6], позволяет сделать вывод об идентичности обеих полос. По форме в коротковолновой части спектры РЛ различных кристаллов несколько отличаются друг от друга, что вызвано, вероятно, наложением на полосу А системы $ND1$ [6].

В спектрах ФЛ алмазов, дающих при рентгеновском возбуждении полосу А, проявляются центры $N3$, $S2$ и $S1$. В то же время она обнаружена у кристаллов нелюминесцирующих при фотовозбуждении и не содержащих, согласно спектрам поглощения, никаких абсорбционных систем в видимой области. Но во всех наших алмазах наблюдается присутствие центра $N9$, установленное по СВ на краю собственного поглощения для излучения в видимой области [14]. Следовательно, можно сделать вывод, что за полосу А ответствен именно этот центр.

Ход температурного тушения полосы А в общем довольно близок у алмазов с различным спектральным составом ФЛ: свечение полностью погашено при $400 \div 450^\circ$ К (рис. 2, а). Но в деталях кривые тушения несколько различаются для разных образцов, что вызвано, вероятно, различиями как в ориентировке центров $N9$, так и в их окружении. Для кривых 2 и 3 (рис. 2, а), спрямляющихся в координатах $\ln [(I_0 - I)/I]$ и $1/T$, была получена энергия тушения 0.24 эв, что хорошо совпадает с данными [15], а для кривой 1 — 0.42 эв. Имеющиеся на некоторых кривых перегибы свидетельствуют об изменении характера тушения. В [12] отмечается, что кривые тушения типа 3 встречены лишь у алмазов, не запасавших светосумму. Все исследованные нами кристаллы запасали светосумму достаточно хорошо, поэтому уровни захвата вряд ли влияют на ход температурного тушения РЛ, а разница в тушении ФЛ и РЛ одних и тех же образцов обусловлена тем, что за эти виды свечения ответственны разные центры.

При нагревании максимум полосы А не смещается и ее симметричность не нарушается. У некоторых алмазов с наиболее интенсивным свечением на фоне полосы А обнаружен минимум при 2.45 эв, а также колебательная структура центра $N3$, который определяет спектры их ФЛ. Наличие аналогичного минимума в спектрах РЛ алмазов отмечалось и авторами [8-10], но в [6] он объясняется неодинаковой спектральной чувствительностью использованных фотопластинок. Поскольку мы применяли фотоэлектрический метод записи, данный минимум следует признать структурной особенностью полосы А, тем более что его положение точно совпадает с границей между двумя областями излучения центра $N9$: $2.5 \leq h\nu \leq 3.5$ и $1.5 \leq h\nu \leq 2.5$ эв [16]. Появление колебательной структуры центра $N3$ связано, вероятно, с его непосредственным возбуждением рентгеновским

излучением при условии достаточно высокой концентрации. В пользу этого предположения говорит тот факт, что кривые термовысвечивания таких образцов идентичны как после рентгеновского, так и УФ возбуждений, т. е. в обоих случаях имеет место ионизация центров $N3$.

Из сопоставления спектров ФЛ и РЛ устанавливается взаимосвязь между центрами $N9$ и $N3$. Если в алмазе в заметном количестве ($> 10^{16}$ ат./см³) присутствует центр $N3$, определяя собой спектр ФЛ или находясь в сочетании с центрами $S2$ и $S1$, то его спектр РЛ состоит из полосы A (рис. 1, *a*). Спектры РЛ алмазов, содержащих незначительное количество центров $N3$ ($\sim 10^{15}$ ат./см³) (спектры ФЛ таких имевшихся в нашем распоряжении кристаллов состояли в основном из системы $S1$), определяются желтой полосой, а полоса A играет подчиненную роль

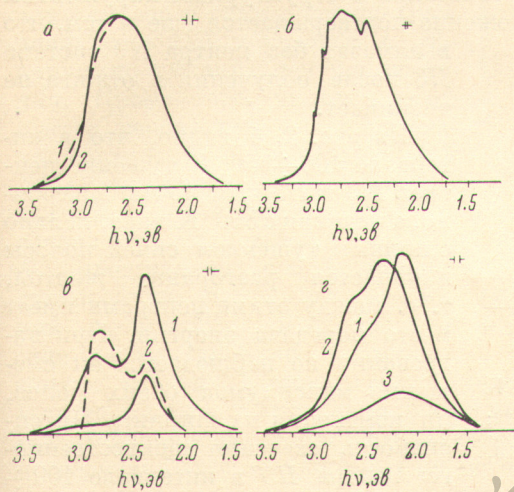


Рис. 1. Спектры РЛ алмазов с различными центрами свечения.

a — алмазы 68 (1) и 125 (2) с центром № 9 (полоса A), *б* — проявление колебательной структуры центра $N3$ (алмаз 195), *в* — алмазы 33 (1) с «природным» и 4 (2) с «искусственным» центрами $N3$. Штрихами показан спектр ФЛ алмаза 33, *г* — алмазы 246 (1), 296 (2) и 306 (3) с центром $S1$.

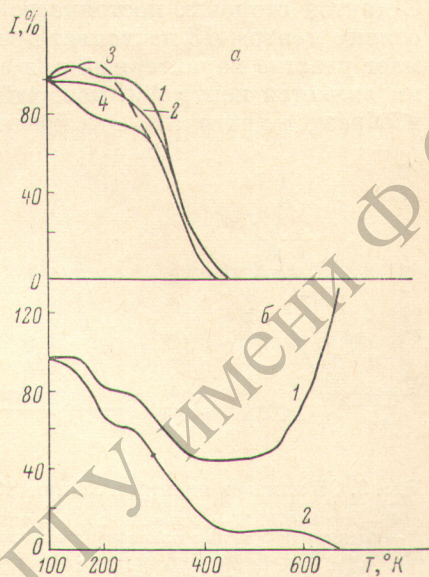


Рис. 2. Кривые температурного тушения полосы A алмазов (*a*) с различным спектральным составом ФЛ.

1 — $N3+S2$, 2 — $N3$, $N3+S1$, $N3+S2$ (без центров свечения), 3 — $N3+S1$ (без центров свечения), 4 — $N3$ и кривые температурного тушения желтой (1) и синей (2) полос спектра РЛ алмаза 33 с «природным» центром $N3$ (*б*).

(рис. 1, *г*, 1, 2). И, наконец, спектры РЛ алмазов, содержащих только центры $S1$, состоят из одной желтой полосы (рис. 1, *г*, 3). В то же время полоса A ответственна за свечение при рентгеновском возбуждении алмазов, не содержащих никаких абсорбционно-эмиссионных систем, кроме $N9$. Следовательно, наличие в алмазе центра $N9$ является необходимым, но не достаточным условием присутствия в нем центра $N3$, т. е. центр $N3$ можно рассматривать как «модифицированный» центр $N9$.

Эта связь нарушается в алмазах, содержащих центры $N3$ и $N3$. Их спектры РЛ приведены на рис. 1, *в*. В нашем распоряжении имелись кристаллы как с «искусственными», возникшими в результате облучения алмазов потоком тепловых нейтронов $1.8 \cdot 10^{13}$ нейтр./см² сек. в течение 24 час. и последующего отжига до 1300°C , так и с «природными» центрами $N3$. Желтые полосы таких алмазов идентичны: они асимметричны — коротковолновая полуширина равна 0.15 эв, а длинноволновая — 0.21 эв, а их максимум расположен при 2.40 эв. Поскольку спектры РЛ облученных и отожженных алмазов обусловлены центром $N3$ [11], то данный центр наблюдается и в спектре необлученного образца 33. Об этом же свидетельствует и близость максимумов желтых полос в спектрах ФЛ и РЛ

этого кристалла. Максимум синей полосы в спектре РЛ алмаза 33 расположен при 2.75 эв, что близко к максимуму полосы центра N3 в спектре ФЛ (рис. 1, е), а ее коротковолновая полуширина равна 0.29 эв. По всей вероятности, в данном случае мы имеем дело с проявлением центра N3 в виде самостоятельной полосы. Минимум, разделяющий обе полосы, расположен около 2.6 эв, т. е. на месте максимума полосы А. Таким образом, несмотря на присутствие в алмазах с «природным» центром H3 значительного количества центров N3, в их спектрах РЛ отсутствует характерная для центра N9 полоса А. Об отсутствии центра N9 в образцах с системой H3 сообщается и в [6]. Этот факт можно объяснить тем, что в таких кристаллах центр N9 проявляется через центр H3. Как следует из наших данных и сообщений [6, 8, 11], центр N9 весьма распространен в азотных алмазах. С другой стороны, постоянство возникновения в них после облучения и отжига центра H3 позволяет предположить, что в его образовании принимает участие характерный для алмазов типа I дефект. Не исключено, что им является центр N9, который в сочетании с структурным нарушением и образует центр H3. Это предположение подтверждается еще и тем, что

в алмазах без центра N9 система H3 после облучения и отжига не возникает.

Из рис. 2, б видно, что в интервале 100–550° К тушение центров N3 и H3 идет почти синхронно, а начиная с 550° К параллельно с полным тушением синей полосы начинается разгорание желтой, т. е. между этими центрами имеет место передача энергии. При нагревании не наблюдается ни смещения максимумов обеих полос, ни изменения их ширины. Интенсивность свечения «искусственно» центра H3 в интервале 100–350° К практически не меняется.

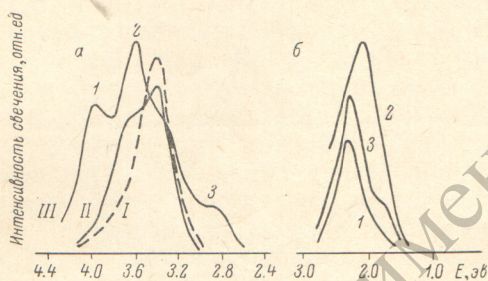


Рис. 3. СВ алмазов с центром S1 при 100° К
а: I — алмаз 170, II — алмаз 290, III — алмаз 92;
б — спектры излучения алмазов 92 при возбуждении в соответствующих максимумах его СВ.
 $T = 100^\circ \text{ К}$.

Выше уже отмечалось, что спектры РЛ алмазов, содержащих лишь центр S1, состоят из одной желтой полосы (рис. 1, г, з). Полоса симметричная ее ширина равна 0.8 эв, а максимум расположен около 2.18 эв. Эта же полоса по всей вероятности, присутствует и в спектрах РЛ алмазов 246 и 296 (рис. 1, г, 1, 2), но здесь она в различной степени искажена наложением полосы А. В данном случае, очевидно, мы наблюдаем проявление в спектрах РЛ центра S1.

Центр S1 был выделен и описан авторами [2] по спектрам излучения. Сведения же о его спектрах поглощения и возбуждения отсутствуют. В изученной нами коллекции имелось около 30 алмазов с этим центром. В их спектрах ФЛ, помимо характерных для системы S1 особенностей, часто присутствуют слабые дополнительные линии 2.50 (4958) и 2.56 эв (4880 Å). СВ таких кристаллов меняются от образца к образцу (рис. 3, а). Наиболее часто встречается полоса I, причем ей соответствует полоса излучения с максимумом около 2.3 эв, отсутствующая в спектре ФЛ при возбуждении ртутной линией 365 нм. Полосе возбуждения алмаза 170 (II) отвечает излучение с $E_{\text{макс.}} = 2.1$ эв, что близко к максимуму полосы излучения центра S1. Алмаз 92 дает сложный СВ, состоящий из нескольких полос (III). Спектры излучения при возбуждении в каждой из них показаны на рис. 3, б (все эти полосы проявляются при разных температурах и в спектре РЛ этого образца). Из рис. 3 видно, что свечение центра S1 возбуждается, вероятно, полосой с $E_{\text{макс.}} = 3.6$ эв, однако окончательно решить этот вопрос можно лишь по выявлению его колебательной структуры. Различия в спектрах ФЛ одних и тех же образцов, полученных на разных установках, вызваны, по всей вероятности, разницей в интенсивности возбуждающего излучения. В настоящее время трудно сказать, связана ли дополни-

тельная полоса излучения с $E_{\text{макс.}} = 2.3$ эв с системой $S1$ или же она обусловлена самостоятельным центром свечения.

Таким образом, в спектрах РЛ природных алмазов проявляются в виде самостоятельных полос центры $N9$, $H3$, $S1$ и при определенных условиях $N3$. Следовательно, их свечение является рекомбинационным, а не внутрицентровым, как считают авторы [12]. Аналогичный вывод был сделан и в [17], где на основании изучения параметров кинетики и спектрального состава термовысвечения было установлено, что возбужденные уровни центров $N3$, $H3$, $S2$ и $S1$ не являются центрами захвата, и их свечение носит рекомбинационный бимолекулярный характер.

Проведенное сопоставление спектров ФЛ и РЛ кристаллов с различными центрами свечения показало, что наибольшим распространением в природных алмазах пользуется центр $N9$. Он отсутствует лишь в алмазах разновидности II [13], содержащих центр $S1$, и в оболочках алмазов «Coated diamond» (разновидность IV), в которых не обнаружено никаких центров свечения. Кроме того, наличие этого центра необходимо для образования центров $N3$, $H3$ и, согласно [7], $S2$. Относительно его строения существуют различные мнения. Согласно [6, 1, 16], центр $N9$, как и $N3$, представляет собой донорно-акцепторную пару азот—алюминий. Авторы [18, 7] отрицают участие в его строении алюминия, считая, что он образован сегрегациями атомов азота в плоскости (111). В то же время они признают справедливость указанной выше модели центра $N3$. Нейтронноактивационное определение концентрации алюминия в части исследованных нами образцов по методике [19] показало, что эта примесь не входит в состав не только центра $N9$, но и центра $N3$. Из 80 алмазов алюминий отсутствовал в 5 кристаллах с центром $N9$, причем в трех из них присутствовал в заметном количестве и центр $N3$.

В алмазах разновидности III — светло-серых, почти белых кубах [13] — нами были обнаружены новые системы излучения (рис. 4). Помимо центра $N3$ (линия 415 нм уширена, вероятно, из-за большой ширины щелей монохроматора), в их спектрах ФЛ наблюдается широкая полоса в желто-зеленой области со слабо выраженной структурой и с максимумами при 2.26 и 2.15 эв, а также ступенчатая полоса в ближней ИК области с основными максимумами около 1.7 и 1.6 эв. Дать более детальную характеристику указанных систем не представляется возможным из-за слабого свечения образцов. Спектры РЛ таких кристаллов при 100° К состоят из полосы A (центр $N9$), а начиная с 450° К — из слабой желтой полосы с максимумом около 2.12 эв.

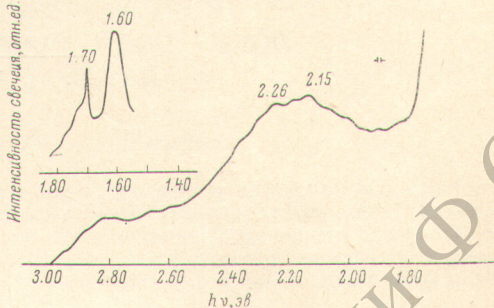


Рис. 4. Спектры ФЛ алмазов разновидности III.

На вставке — длинноволновая часть спектра в уменьшенном масштабе.

Литература

- [1] D. R. Whight, P. J. Dean. Phys. Rev., 154, 689, 1967.
- [2] Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, О. П. Юрьева. ФТТ, 11, 1152, 1969.
- [3] В. Е. Ильин, Е. В. Соболев, О. П. Юрьева. ФТТ, 12, 2159, 1970.
- [4] R. J. Elliott, J. G. Mattheos, E. G. Mitterkell. Phil. Mag., 3, 360, 1958.
- [5] А. А. Каплянский, В. И. Колышкин, В. Н. Медведев, А. П. Скворцов. ФТТ, 12, 3530, 1970.
- [6] P. J. Dean. Phys. Rev., 139, 588, 1965.
- [7] Е. В. Соболев, В. И. Лисойван. Тез. докл. VIII отчетной научн. конфер. ИИХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971.
- [8] I. G. Mattheos. Proc. Phys. Soc., 72, 1075, 1958.
- [9] Э. С. Вилутис. Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 1379, 1959.
- [10] Г. О. Гомон. Алмазы. Изд. «Машиностроение», Л., 1966.

- [11] Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, Л. В. Лежейко, О. П. Юрьева. Ж. прикл. спектр., 9, 654, 1968.
- [12] Э. С. Вилутис, В. Г. Кронгауз. Опт. и спектр., 15, 725, 1963.
- [13] Ю. Л. Орлов. Новые данные о минералах СССР, вып. 16, 1965.
- [14] P. J. Dean, J. C. Male. Proc. Roy. Soc. (London), A270, 330, 1964.
- [15] Алмазные месторождения Якутии. Госгеолтехиздат, М., 1959.
- [16] P. A. Growther, P. J. Dean. Phys. Chem. Solids, 28, 1116, 1967.
- [17] М. В. Лукьянович. Алмазы, № 7, 1972.
- [18] Е. В. Соболев, В. Е. Ильин, Э. Ч. Гильберт, С. В. Ленская. ФТТ, 11, 247, 1969.
- [19] М. В. Лукьянович. Тез. докл. Моск. городской конф. молодых научных работников по геологии, минералогии и обогащению цветных, благородных металлов и алмазов, 1972.

Поступило в Редакцию 24 октября 1972 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ