

Температурные зависимости фотолюминесценции системы 603/700/787 nm в природном алмазе

© С.В. Лепеха¹, Е.А. Васильев², Д.А. Зедгенизов^{1,3}, Л.Я. Сушанек¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

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

³ Уральский государственный горный университет,
Екатеринбург, Россия

e-mail: Lepekha@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 14.10.2024 г.

В окончательной редакции 04.02.2025 г.

Принята к публикации 17.02.2025 г.

Проведено исследование температурных зависимостей фотолюминесценции системы 603/700/787 nm природного алмаза в диапазоне от 80 до 470 К. Показано, что бесфононные линии 584 nm (2.124 eV) и 603 nm (2.054 eV) являются электронными переходами с подуровней расщеплённого возбуждённого состояния с энергией активации 70 meV. Температурное поведение бесфононных линий 656 nm (1.888 eV) и 700 nm (1.770 eV) системы также соответствует случаю расщепления возбуждённого состояния с энергией активации 118 meV.

Ключевые слова: система 603/700/787 nm, алмаз, фотолюминесценция, температурные зависимости.

DOI: 10.61011/OS.2025.04.60528.7206-24

Введение

В природном алмазе зафиксировано более трёхсот оптически активных центров (ОАЦ), но лишь немногие подробно изучены с достоверно установленной моделью дефекта кристаллической структуры (ДКС). Одним из малоизученных центров является фотолюминесцентная система 603/700/787 nm, часто наблюдаемая в спектрах природных кристаллов типа Ia [1–3]. Как правило, система локализуется в секторах $\langle 100 \rangle$, для которых характерны повышенные, относительно секторов $\langle 111 \rangle$, плотность дислокаций и содержание примесей.

В опубликованных ранее работах [1,4] отмечены особенности бесфононных линий (БФЛ) 603, 700 и 787 nm при разной температуре. Считается, что линии 603 и 700 nm имеют сходные температурные зависимости — быстрое тушение с ростом температуры и полное исчезновение при комнатной температуре. Интенсивность БФЛ 787 nm монотонно падает с ростом температуры, и фотолюминесценция (ФЛ) полностью тушится при 400 К. В работе [5] отмечается взаимосвязь БФЛ 700 nm и 656 nm, наблюдаемых в спектрах ФЛ при температурах 80 и 290 К соответственно. Предполагается резонансный механизм передачи энергии от сенсбилизатора (ОАЦ 700 nm) к активатору (ОАЦ 656 nm).

По результатам наших исследований [6] система 603/700/787 nm состоит из пяти излучательных 2.124 eV (584 nm); 2.054 eV (603 nm); 1.888 eV (656 nm); 1.770 eV (700 nm) и 1.575 eV (787 nm) и трёх возбуждённых энергетических уровней 2.86 eV для 656 и 700 nm, 2.680 eV для 584 и 603 nm и 2.49 eV для 787 nm. Пары линий

584/603 и 656/700 nm могут быть соответственно интерпретированы как спин-разрешённые и спин-запрещённые электронные переходы. Таким образом, исследование температурных зависимостей необходимо для уточнения ФЛ особенностей системы 603/700/787 nm и подтверждения достоверности предложенной модели электронных переходов 584/ 603 и 656/700 nm.

Образец и методы исследования

Изучение температурных зависимостей ФЛ системы 603/700/787 nm проводилось на пластинке природного алмаза 123-76. Кристалл был найден в аллювиальных россыпях Красновишерского района Урала. Особенности внутреннего строения и распределения ОАЦ в кристалле были представлены в работах [7,8]. Согласно результатам инфракрасной (ИК) спектроскопии, общее содержание азота в кристалле изменяется от 800 до 1400 ppm и наблюдается преимущественно в В (N_4V) форме — 67%. Коэффициент поглощения полосы 3107 cm^{-1} водородного центра (N_3VH) изменяется от 1.1 до 37.9 cm^{-1} в секторах $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответственно.

Спектры ФЛ зарегистрированы на спектрометре Horiba Lab RAM HR 800 Evolution с лазерным возбуждением $\lambda_{\text{ex}} = 488\text{ nm}$ в ЦКП „Геоаналитик“ ИГТ УрО РАН. Изменение температуры пластинки в диапазоне от 80 до 470 К с шагом 10 К проводили с помощью системы Linkam THMS 600. Обработку температурных зависимостей выполняли с помощью специально написанной программы в среде программирования Mathcad 15.

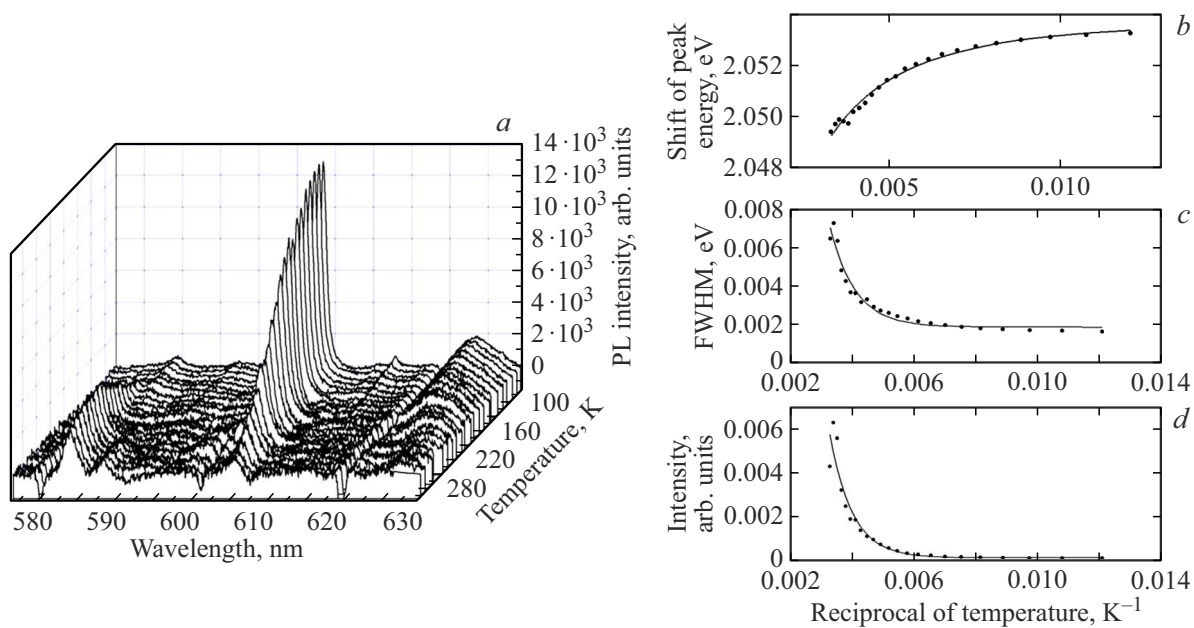


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции БФЛ 584 и 603 nm при изменении температуры от 80 до 300 К (*a*); температурные зависимости параметров БФЛ 603 nm: энергии (*b*), ширины на половине высоты линии (*c*), интенсивности (*d*). Точками обозначены экспериментальные значения температурных зависимостей, линии — результаты аппроксимации.

Результаты и обсуждение

Поведение БФЛ 603 nm в спектрах ФЛ природного алмаза с ростом температуры представлено на рис. 1. При нагревании от 80 К линия плавно смещается в красную область (рис. 1, *b*) на 1.2 nm и уширяется (рис. 1, *c*) на 0.7 nm. Полное тушение линии 603 nm в спектрах ФЛ наблюдается при 310 К (рис. 1, *d*).

На рис. 2 приведены спектры и характеристики БФЛ 700 nm, полученные при нагревании кристалла от 80 до 410 К. С ростом температуры БФЛ 700 nm плавно смещается в красную область спектра на 2.1 nm (рис. 2, *b*) и уширяется на 1.9 nm (рис. 2, *c*). Тушение БФЛ 700 nm происходит при температуре 310 К (рис. 2, *d*).

Температурные зависимости БФЛ 787 nm представлены на рис. 3. При нагревании от 80 К линия плавно смещается в красную область спектра на 1.9 nm (рис. 3, *b*) и уширяется на 1.4 nm (рис. 3, *c*). Тушение линии 787 nm наблюдается при температуре 450 К.

Следует отметить, что спектры фоновых повторений линий 603, 700 и 787 nm системы с ростом температуры равномерно затухают наравне с соответствующими БФЛ (рис. 1, *a*, 2, *a*, 3, *a*).

Плавное смещение БФЛ 603, 700 и 787 nm в красную область спектра с ростом температуры говорит о снижении энергии уровней излучательных переходов и может быть описано с помощью выражения Фэна [9,10]:

$$E_g(T) = E_g(0) - A \frac{1}{\exp\left(\frac{hw_s}{k_B T}\right) - 1}, \quad (1)$$

где $E_g(0)$ является энергией (положением) максимума пика при 0 К; hw_s — энергия фононов, ответственных за смещение электронных уровней; T — температура при регистрации спектра; k_B — постоянная Больцмана ($8.61 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$), $A = 2Shw_s$ — параметр Фэна; S — фактор Хуанга–Риса.

Зависимости уширения (FWHM) БФЛ 603, 700 и 787 nm с ростом температуры кристалла характеризуют взаимодействие ОАЦ с кристаллической решёткой и подчиняются выражению:

$$\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_{LO} \frac{1}{\exp\left(\frac{hw_{LO}}{k_B T}\right) - 1}, \quad (2)$$

где Γ_n — ширина неоднородной линии, которая не зависит от температуры; Γ_{LO} — константа электрон-фононного взаимодействия; hw_{LO} — энергия фононов, ответственных за уширение электронных уровней.

Изменение интенсивности БФЛ 603, 700 и 787 nm с ростом температуры кристалла подчиняется закону Мотта, который выражается следующим соотношением:

$$I = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}, \quad (3)$$

где I_0 — интенсивность ФЛ при 0 К, A — константа, ΔE — энергия активации термического тушения.

Результаты аппроксимации температурных зависимостей смещения, уширения и тушения БФЛ 603, 700 и 787 nm сведены в таблицу.

Согласно результатам аппроксимации температурных зависимостей БФЛ 603 nm, энергия фононов, ответственных за уширение линии $hw_{LO} = 55.5 \text{ meV}$, выше

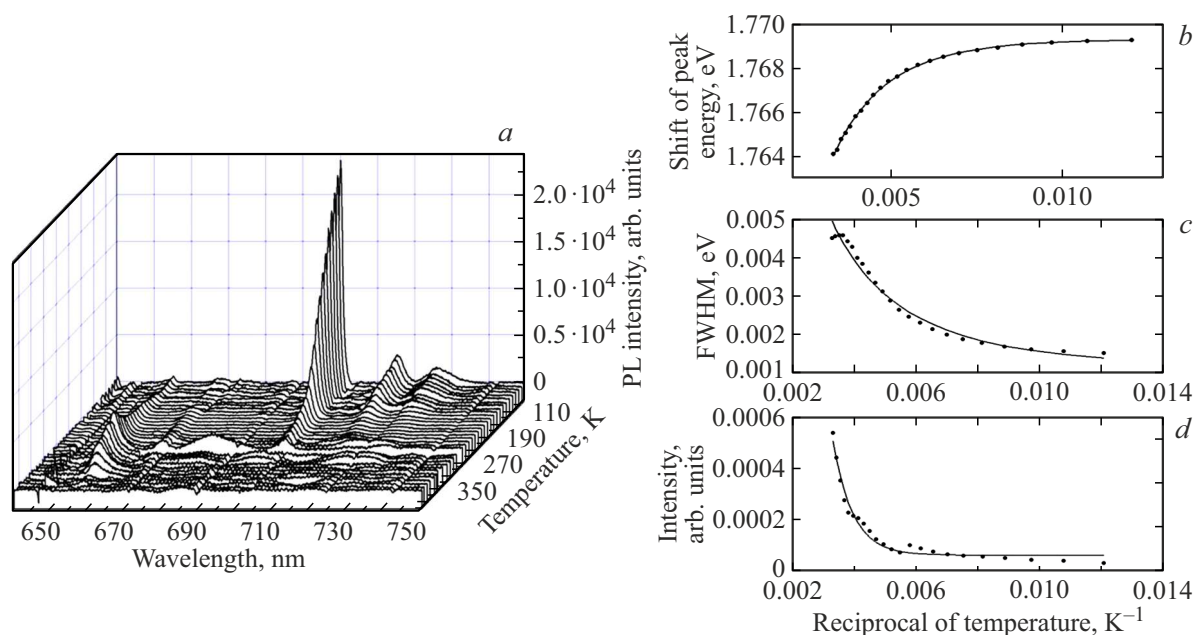


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции БФЛ 656 и 700 nm при изменении температуры от 80 до 410 К (a); температурные зависимости параметров БФЛ 700 nm: энергии (b), ширины на половине высоты линии (c), интенсивности (d). Точками обозначены экспериментальные значения температурных зависимостей, линии — результаты аппроксимации.

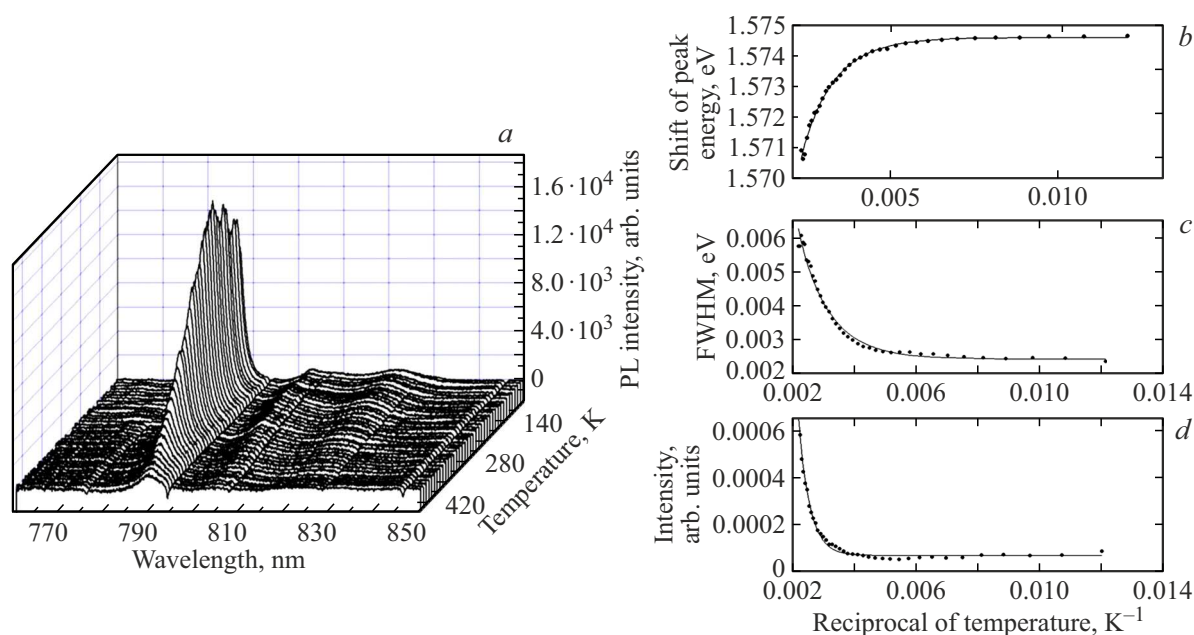


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции БФЛ 787 nm при изменении температуры от 80 до 470 К (a); температурные зависимости параметров БФЛ 787 nm: энергии (b), ширины на половине высоты линии (c), интенсивности (d). Точками обозначены экспериментальные значения температурных зависимостей, линии — результаты аппроксимации.

энергии фононов смещения $hw_S = 42.3$ meV. Это указывает на то, что смещение и уширение БФЛ 603 nm с ростом температуры обусловлены взаимодействием центра с фононами, имеющими разные волновые векторы. Для БФЛ 700 nm наблюдается обратное соотношение энергий фононов, ответственных за смещение и уширение $hw_{LO} < hw_S$, что также объясняется взаимодей-

ствием центра с разными колебаниями. Для БФЛ 787 nm энергии фононов, ответственных за смещение и уширение, имеют значения $hw_S \approx hw_{LO} \approx 70$ meV, близкие к энергиям ветви $\Lambda_3(A)$ акустических дисперсионных кривых алмаза [11].

При температуре 150 К в спектрах ФЛ алмаза с системой 603/700/787 nm разгораются две БФЛ 584 и

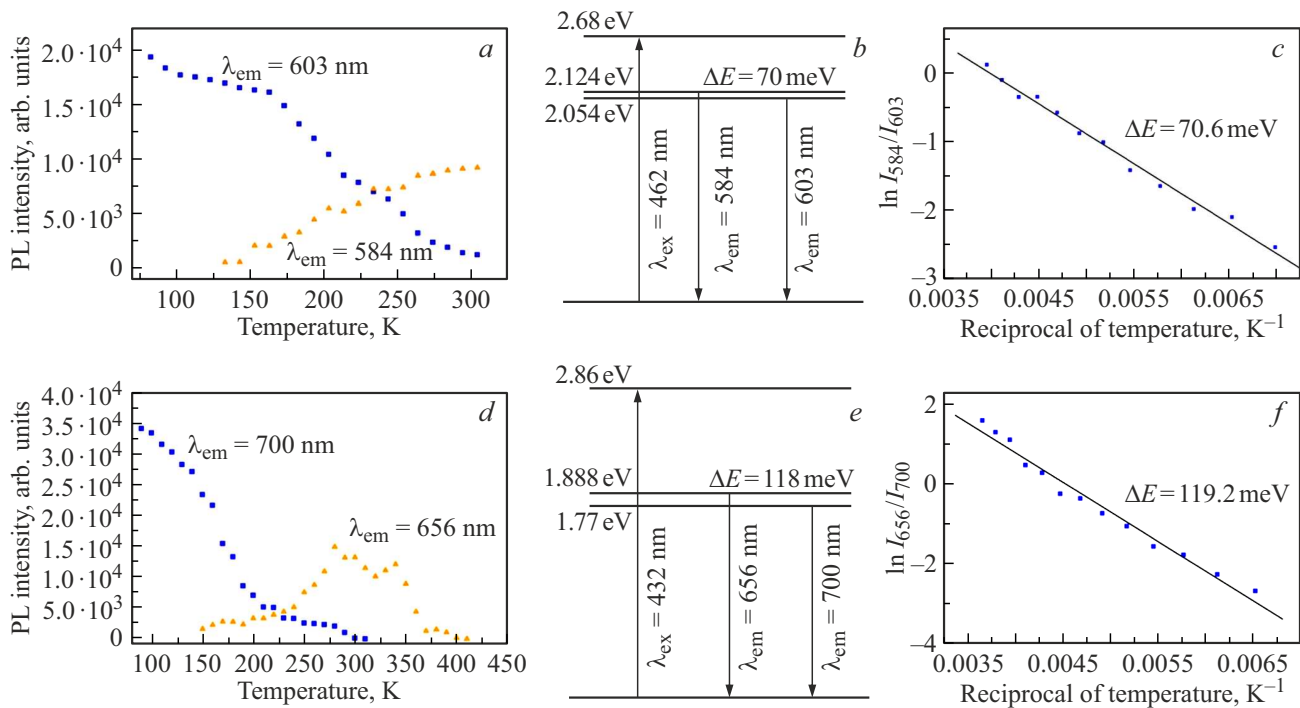


Рис. 4. Температурные зависимости интегральных интенсивностей БФЛ 584 и 603 nm (a) и БФЛ 656 и 700 nm (d); диаграммы энергетических уровней (b, e); температурные зависимости интенсивностей БФЛ 584 и 603 nm (c) и БФЛ 656 и 700 nm (f) в аррениусовских координатах. Точками обозначены экспериментальные значения температурных зависимостей, линии на рис. c и f — результаты аппроксимации.

Результаты аппроксимации температурных зависимостей

Параметры	Бесфоновные линии системы 603/700/787 nm		
	2.054 eV (603 nm)	1.770 eV (700 nm)	1.575 eV (787 nm)
$E_g(0)$ (eV)	2.053	1.769	1.575
S	0.24	0.29	0.15
hw_S (meV)	42.3	48.5	69.4
Γ_H (meV)	1.75	1.35	2.05
Γ_{LO} (meV)	22.7	10.3	16.7
hw_{LO} (meV)	55.5	33.0	70.4
I_0 (arb. units)	6318	18904	12963
ΔE (meV)	116	121	235

656 nm (рис. 1, a, 2, a). Интенсивность линий достигает максимума при 290–300 К (рис. 4, a, d). Линия 656 nm исчезает в спектрах ФЛ при $T = 410$ К. Для БФЛ 584 nm тушение наблюдается при температуре 370 К. В диапазоне температур 160–260 К отношение интенсивностей БФЛ 584 и 603 nm имеет экспоненциальный характер и аппроксимируется прямой линией (рис. 4, c) в аррениусовских координатах ($\ln I_{584}/I_{603} = f(1/T)$). Для пары БФЛ 656 и 700 nm линейный диапазон в аррениусовских координатах (рис. 4, f) наблюдается в диапазоне температур 150–270 К.

По результатам аппроксимации отношения интенсивностей БФЛ в аррениусовских координатах можно оценить энергию активации перехода ΔE между расщеплёнными подуровнями:

$$\ln \frac{I_h}{I_l} = -\frac{\Delta E}{k_B T}, \quad (3)$$

где I — интегральная интенсивность БФЛ, T — температура при регистрации спектра; k_B — постоянная Больцмана. Индексы h, l означают соответственно высокий и низкий излучательные подуровни расщеплённого энергетического уровня. Для БФЛ 584 и 603 nm энергия активации перехода составляет 70.6 meV, что согласуется со значением энергии 70 meV спектрального разделения линий. Энергия активации перехода для БФЛ 656 и 700 nm составляет 119.2 meV и близка к энергии спектрального разделения 118 meV.

Таким образом, температурное поведение БФЛ 584 и 603 nm указывает на перераспределение интенсивностей между подуровнями возбуждённого состояния с энергией расщепления 70 meV. Поведение БФЛ 656 и 700 nm при изменении температуры соответствует расщеплённому возбуждённому состоянию с расстоянием между подуровнями 118 meV. Для БФЛ 787 nm не наблюдается расщепления возбуждённого или основного состояний и, вероятно, здесь имеет место другой механизм фотолюминесценции.

Расщепление энергетических уровней — достаточно распространённое явление для ОАЦ алмаза [4,11]. Например, для GR1-центра наблюдается расщепление основного состояния [4]. Азотно-вакансионные центры N3 и N4 характеризуются расщеплением уровней возбуждённого состояния [11]. Для SiV-центра [12] и ДКС с примесью германия [13] наблюдается по два подуровня для основного и возбуждённого состояний. Расщепление энергетических уровней характерно для целого ряда никелевых ОАЦ в том числе для S2- и S3-центров [14]. Исходя из опыта предшествующих исследований, температурное поведение БФЛ 584/603 nm и 656/700 nm согласуется с моделью спин-разрешённых и спин-запрещённых переходов, предложенной нами в работе [6]. Возбуждённое состояние для центров 584/603 nm и 656/700 nm расщеплено с энергетическими расстояниями 70 meV и 118 meV соответственно. При температуре 80 K верхние энергетические подуровни 2.124 eV (584 nm) и 1.888 eV (656 nm) слабо заселены и запрещённые по спину электронные переходы происходят с подуровней 2.054 eV (603 nm) и 1.770 eV (700 nm). С ростом температуры наблюдается перезаселение подуровней и увеличение интенсивности коротковолновых БФЛ 584 nm и 656 nm, соответствующих спин-разрешённым переходам.

Заключение

В диапазоне от 80 до 470 K рассмотрено температурное поведение фотолюминесценции системы 603/700/787 nm в природном алмазе. БФЛ 603, 700 и 787 nm равномерно уширяются и смещаются в красную область с ростом температуры. Тушение линий 603 и 700 nm наблюдается при температуре 310 K. БФЛ 787 nm исчезает в спектре ФЛ значительно позже при 450 K. Смещение и уширение БФЛ 603 и 700 nm обусловлены взаимодействием центров с фононами, имеющими разные волновые векторы. Для БФЛ 787 nm энергии фононов, ответственных за смещение и уширение, имеют значения, близкие к энергиям ветви $\Lambda_3(A)$ акустических дисперсионных кривых алмаза.

При температуре 150 K в ФЛ спектрах кристаллов природного алмаза с системой 603/700/787 nm разгораются две БФЛ 584 и 656 nm. Анализ соотношения интенсивностей БФЛ 584/603 nm и 656/700 nm при изменении температуры указывает на перераспределение энергетических подуровней расщеплённого возбуждённого состояния и согласуется с моделью спин-разрешённых 2.124 eV (584 nm) и 1.888 eV (656 nm) и спин-запрещённых переходов 2.054 eV (603 nm) и 1.770 eV (700 nm). Полученные новые данные о структуре примесных дефектов в алмазах могут быть использованы для определения индикаторов термальной эволюции алмазонасной литосферной мантии.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации 124020400013-1 и 123011800012-9).

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] 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
- [3] A.R. Lang, G.P. Bulanov, D. Fisher, S. Furkert, A. Sarua. *J. Cryst. Growth*, **309** (2), 170 (2007). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.09.022
- [4] Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, В.И. Непша. *Природные и синтетические алмазы* (Наука, М., 1986).
- [5] 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
- [6] С.В. Лепеха, Е.А. Васильев, Д.А. Зедгенизов, С.С. Савченко, И.А. Вайнштейн. *Опт. и спектр.*, **132** (7), 733 (2024). DOI: 10.61011/OS.2025.04.60528.7206-24
- [7] Е.А. Васильев, И.В. Клепиков, И.В. Антонов. *Записки РМО*, **147** (4), 126 (2018). DOI: 10.30695/zrmo/2018.1474.10
- [8] E.A. Vasilev. In: GMRMS 2021, ed. by Y. Marin. XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. p. 597. DOI: 10.1007/978-3-031-23390-6_75
- [9] Г. Фен. *Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах в отсутствие внешних полей* (Мир, М., 1969).
- [10] А.М. Стоунхем. *Теория дефектов в твёрдых телах. Электронная структура дефектов в диэлектриках и полупроводниках* (Наука, М., 1975).
- [11] A.M. Zaitsev. *Optical properties of diamond: a data handbook* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [12] C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, J.N. Becker, B. Pingault, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, A. Gali, J.R. Maze, M. Atatüre, C. Becher. *Phys. Rev. Lett.*, **112** (3), 036405 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.036405
- [13] Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, Y.M. Borzdov, N.V. Surovtsev. *Sci. Rep.*, **5**, 14789 (2015). DOI: 10.1038/srep14789
- [14] А.П. Елисеев. *Оптически активные никелевые центры в алмазах: спектроскопия, строение, взаимная трансформация, пространственное распределение*. Докт. дис. (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 2009).