

## 08 Примесные центры в синтетических и природных алмазах с системой электронно-колебательных линий 418 nm в спектре люминесценции

© М.И. Рахманова, В.А. Надолинный, О.П. Юрьева

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: spectr@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2012 г.  
В окончательной редакции 31 мая 2012 г.)

Анализ спектров ИК-поглощения, ЭПР и люминесценции природных и синтетических алмазов с системой электронно-колебательных линий 418 nm в спектре люминесценции показал участие ионов никеля в образовании этих центров. Предполагается, что система линий 418 nm является проявлением никельсодержащего центра NIRIM5. Обсуждается структура центра NIRIM5.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного регионального проекта № 72 „Характер коренных источников алмазных россыпей Севера и Юго-Запада Сибирской платформы и оценка перспектив коренной алмазоносности этих регионов“. Междисциплинарного интеграционного проекта № 51 „Влияние среды кристаллизации на морфологию, реальную структуру и изотопный состав углерода алмаза“, а также проекта № 15 „Влияние ростовых условий и высокобарического отжига на реальную структуру и свойства алмазов“ (программа 12 фундаментальных исследований Президиума РАН).

### 1. Введение

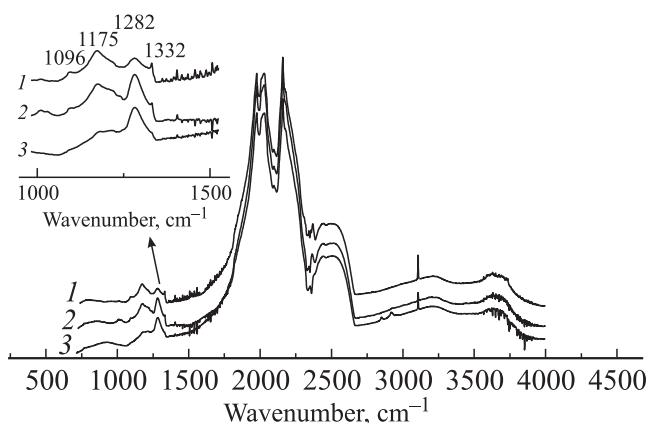
Система электронно-колебательных линий 418 nm наблюдается в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) в ряде синтетических и природных алмазов с низким содержанием примесного азота. Если для природных алмазов сложно установить историю роста, то для синтетических кристаллов низкая концентрация примесного азота достигается введением в ростовую систему геттеров азота, таких как Al, Ti, Zr. Как показано в работе [1], появление этого центра не зависит от природы геттера, однако он наблюдается только при росте кристаллов в никельсодержащей системе. В спектрах ФЛ центр 418 nm (2.97 eV) проявляется как электронно-колебательная серия с двумя бесфонными линиями (БФЛ): 417.4 и 418.7 nm. Колебательная структура для БФЛ 417.4 nm обусловлена взаимодействием с фононами энергией 92 meV (наиболее интенсивная полоса), 38 и 130 meV. Для БФЛ 418.7 nm наблюдается взаимодействие с фононом 79 meV (наиболее интенсивное) и 38 meV. Наличие больших времен спада люминесценции (40  $\mu$ s при температуре ниже 15 K) [2] указывает на участие в релаксационных процессах возбужденных состояний различной мультиплетности. Несмотря на ряд имеющихся предположений, природа данного центра не установлена. Известно, что для синтетических кристаллов оптическая система 418 nm наблюдается только в кристаллах, выращенных в никелевой либо железоникелевой системе. По данным ЭПР в синтетических кристаллах, выращенных в средах Fe-Ni-C и Ni-C с геттерами азота, наблюдается три характерных парамагнитных центра: NIRIM1, NIRIM2 и NIRIM5. В рабо-

те [3] показано, что центры NIRIM1 и NIRIM2 имеют электронный спин  $S = 1/2$ , причем NIRIM2 коррелирует с оптической системой 1.404 eV. Что касается центра NIRIM5, то было установлено [4], что центр имеет симметрию  $C_{3v}$ , электронный спин  $S = 1$ , большие параметры начального расщепления ( $D = -171$  GHz) и  $g$ -фактора:  $g_{\parallel} = 2.0235$ ,  $g_{\perp} = 2.0020$ . В спектрах ЭПР этого центра проявляется сверхтонкая структура от одного атома бора. Было высказано предположение, что центр обусловлен ионами никеля  $Ni^{2+}$  в межузельном положении.

Для выяснения природы оптического центра 418 nm мы попытались путем облучения и отжига изменить зарядовое состояние дефекта и установить корреляцию между проявлением системы электронно-колебательных линий 418 nm и парамагнитными центрами, наблюдаемыми в этих кристаллах.

### 2. Экспериментальная часть

Спектры ЭПР измерялись на спектрометре Bruker Elexsys E580 (CW-мода) в частотном X-диапазоне при температуре 4 K. Спектры ФЛ регистрировались на спектрометре ДФС-24 при температуре 80 K и длине волны возбуждающего света 313 nm. ИК-измерения выполнены на спектрометре FTIR BRUKER AIFS-166 в диапазоне длин волн 700–4000  $cm^{-1}$ , с разрешением 2  $cm^{-1}$  при комнатной температуре и диаметре пучка 30  $\mu$ m. Объектами исследования служили синтетические алмазы, выращенные в среде Ni-C с добавлением Ti в качестве геттера азота, а также серия природных



**Рис. 1.** ИК-спектры кристаллов с низким содержанием азота. 1 — кристалл АО 1739, 2 — кристалл АО 1951, 3 — кристалл АО 1668.

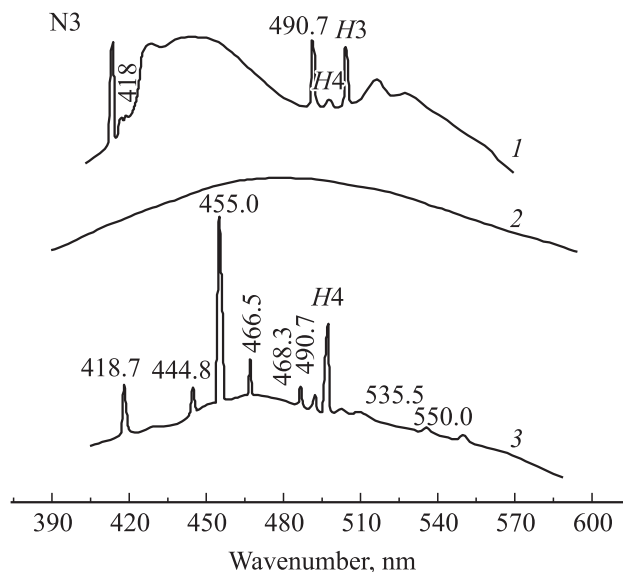
малоазотных кристаллов (более 200 образцов) из месторождения „Мир“, содержащих в спектрах ФЛ центр 418 nm. Облучение алмазов производилось электронами с энергией 3 MeV, дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  при температуре 25°C. Низкотемпературный отжиг проводился при атмосферном давлении при температуре 500°C. Высокотемпературный отжиг осуществлялся на установке „БАРС“ при  $T = 1700\text{--}1980^\circ\text{C}$ , давлении 7 GPa в течение двух часов.

### 3. Данные ИК-спектроскопии и люминесценции

ИК-спектры исследуемых природных образцов зависят от зональности кристаллов по содержанию форм примесного азота. В большинстве своем они характеризуются очень низкой концентрацией примесного азота (в пределах нескольких ppm), однако, несмотря на это, в ИК-спектрах всегда присутствует полоса  $1332 \text{ cm}^{-1}$  от состояний азота  $\text{N}^+$  [5] (рис. 1). Для части образцов в спектрах люминесценции обнаружены следовые количества азотно-никелевых центров S2 и S3 [6], что свидетельствует о присутствии никеля в ростовой системе. В синтетических кристаллах, выращенных в Fe–C среде с геттерами азота (Ti, Al), в спектрах ФЛ система электронно-колебательных линий 418 nm не наблюдается, но она всегда присутствует в синтетических кристаллах, выращенных в среде Ni–C с различными геттерами азота.

### 4. Влияние облучения электронами и отжига на систему электронно-колебательных линий 418 nm

На рис. 2а приведен спектр люминесценции природного кристалла АО 1668 при 77 K до облучения электронами.

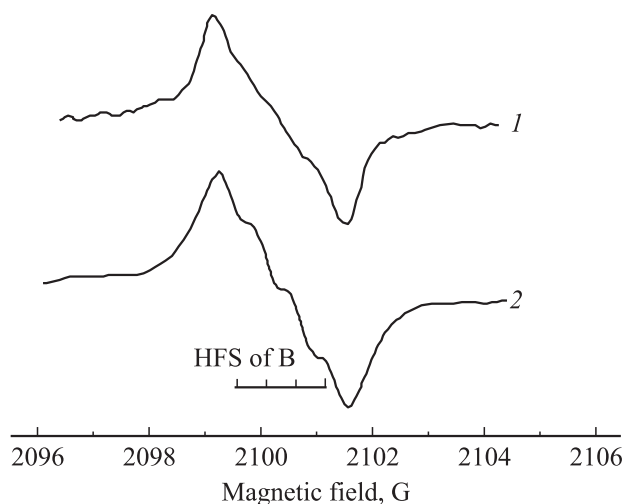


**Рис. 2.** Спектр фотолюминесценции кристалла алмаза при 77 K. 1 — до облучения, 2 — после облучения электронами с энергией 3 MeV, дозой  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  при температуре 25°C, 3 — после облучения и низкотемпературного отжига при температуре 500°C.

тронами (кривая 1). Спектр содержит широкую полосу с двумя БФЛ (417.4 и 418.7 nm) на фоне электронно-колебательной системы 415 nm от агрегатной формы примесного азота, содержащей три атома азота, а также полосы H3, H4 и 490.7 nm, обусловленные влиянием процессов пластической деформации на локальные области кристаллов с повышенным содержанием азота в агрегированной форме. После облучения электронами в спектре наблюдается широкая бесструктурная полоса и исчезновение всех БФЛ, в том числе 417.4 и 418.7 nm (спектр 2 на рис. 2). Отжиг проводился в течение двух часов при 500°C, что ниже температур, соответствующих подвижности вакансии в алмазе. Отжиг приводит к появлению радиационных центров и восстановлению систем люминесценции H3, H4 и 490.7 nm. В ряде кристаллов восстанавливается БФЛ 415 nm и спектры люминесценции никелевых центров. Что касается системы спектральных линий 418 nm, то после отжига при 500°C наблюдается только электронно-колебательная серия с БФЛ 418.7 nm (спектр 3 на рис. 2). Отжиг при высоких температурах и давлениях природных и синтетических алмазов, содержащих систему электронно-колебательных линий 418 nm, показывает, что обе БФЛ исчезают необратимо при температуре  $\sim 1980^\circ\text{C}$ .

### 5. Данные ЭПР-спектроскопии

Поскольку в релаксации возбужденного состояния центра 418 nm участвуют синглет-триплетные переходы, в исследуемых кристаллах представляют интерес парамагнитные центры с  $S = 1$ . В природных и синтетиче-



**Рис. 3.** ЭПР-спектр CTC бора для центра NIRIM5 в X-диапазоне: 1 — экспериментальный, 2 — моделированный.

ских кристаллах характерным центром с  $S = 1$  является центр NIRIM5 (NOL1) (рис. 3). Спектр ЭПР указывает симметрию  $C_{3v}$ ,  $S = 1$ , его угловая зависимость описывается спин-гамильтонианом

$$H = g\beta H\hat{S} + DS(S + 1)$$

с параметрами  $g_{xx} = g_{yy} = 2.0235$ ,  $g_{zz} = 2.0020$  и  $F = -171$  GHz. Наряду с необычной угловой зависимостью для данного центра заслуживает внимания форма линии ЭПР, которая, как показали исследования, является огибающей слабозапрещенного спектра с четырьмя линиями, обусловленными сверхтонкой структурой (СТС) от одного атома бора ( $^{11}\text{B}$ ,  $I = 3/2$ , природная распространенность 80.2%,  $^{10}\text{B}$ ,  $I = 3$ , природная распространенность 19.8%).

Моделирование формы линии от неразрешенной СТС спектра одного атома бора позволило рассчитать константы СТС на атоме бора ( $A_{\parallel}(\text{B}) = 0.65$  G и  $A_{\perp}(\text{B}) = 0.53$  G при  $A_{\parallel}(\text{B}) \parallel [111]$ ) и спиновую плотность, равную 2%. Это указывает на то, что основная плотность неспаренных электронов локализована на ионе никеля. В работе [4] было высказано предположение, что наличие атома бора в замещающей позиции с такой низкой делокализацией неспаренных электронов предполагает вариант локализации иона никеля в межузельном положении.

## 6. Обсуждение результатов

В работе [2] проведены детальные исследования температурных зависимостей времен жизни люминесценции центра 418 nm и установлено, что большие времена жизни люминесценции обусловлены процессами туннелирования электрона между триплетным и синглетным возбужденными состояниями, т.е. безызлучательными процессами. Авторы [2] в своей модели ос-

новным состоянием дефекта полагали синглетное состояние, и наблюдаемая люминесценция описывалась переходами из двух возбужденных синглетных состояний. Роль триплетного состояния сводилась к подпитке двух возбужденных состояний за счет туннелирования. В [2] не приведено доказательств того, что наблюдаемая люминесценция обусловлена переходами именно между основным и возбужденными синглетными состояниями. В принципе модель с основным и возбужденными триплетными состояниями также может описывать наблюдаемые релаксационные процессы, а большие времена спада люминесценции также объясняются процессами туннелирования между синглетным и триплетными состояниями.

Ранее в работе [1] были получены экспериментальные факты, свидетельствующие о том, что оптический центр 418 nm в синтетических кристаллах непосредственно связан с наличием в структуре алмаза ионов никеля. Присутствие S2 (NE3) и S3 (NE1) азотно-никелевых центров в ряде спектров ФЛ природных алмазов с системой 418 nm также подтверждает данные [1] о возможном участии никеля в образовании центра 418 nm, включая непосредственное вхождение в его структуру. Анализ электронного состояния парамагнитных центров в синтетических и природных кристаллах алмаза, содержащих оптический центр 418 nm, показывает, что только один парамагнитный никельсодержащий дефект NIRIM5 (NOL1) имеет электронный спин  $S = 1$ . Другой особенностью этого центра является наличие одного атома бора в его структуре. К сожалению, не удалось установить корреляцию спектров ЭПР и люминесценции на большом количестве природных кристаллов из-за очень низкой концентрации центров NIRIM5. Корреляция между появлением электронно-колебательных линий системы 418 nm и парамагнитного центра NIRIM5 наблюдалась только в одном природном кристалле. Все же полученные данные позволяют предположить, что наблюдаемые спектры в ЭПР и люминесценции являются проявлением одного и того же дефекта. Симметрия центра  $C_{3v}$  позволяет существенно сузить круг возможных структурных форм данного центра. Таковыми могут быть пары атомов Ni-B в соседних углеродных положениях либо, как предполагалось в работе [4], пара ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{B}^-$ , для которой ион никеля находится в межузельном положении, а атом бора замещает углерод. Для модели в виде тесной пары атомов симметрию центра  $C_{3v}$  задает связь Ni-B. В случае двойной полувакансии, в центре которой находится ион никеля, необходимо предполагать, что атом бора должен находиться во второй или более далекой координационной сфере. Вместе с тем наблюдаемая СТС от атома бора свидетельствует о том, что он занимает в структуре дефекта вполне определенное положение по отношению к иону никеля, что никак не согласуется с симметрией дефекта в виде межузельной конфигурации. Но в том и другом случаях наличие спинового состояния с  $S = 1$  предполагает, что центр находится

в отрицательно заряженном состоянии. Действительно, по данным ИК-спектроскопии в исследуемых кристаллах всегда присутствуют следовые количества состояний примесного азота  $N^+$  (полоса  $1332\text{ cm}^{-1}$  [6]). Следует отметить, что центр NIRIM5 во многом аналогичен известному центру — никелю в замещающей позиции W8 [7]. Оба центра являются ростовыми и находятся в отрицательном зарядовом состоянии. При замене одного из ближайших атомов углерода в центре W8 на атом бора образуется состояние с  $S = 1$  и симметрия центра понижается до  $C_{3v}$ . Наблюдаемая константа СТС от изотопа бора, равная  $0.53\text{ G}$ , вблизи  $g_{\perp}$  реально соответствует  $A_{\perp}$  для случая модели тесной пары Ni–B, т.е. минимальному значению константы СТС. В других ориентациях ширина огибающей линии увеличивается на порядок, и разрешить СТС от изотопов бора не удастся. Поэтому сложно судить о величине константы СТС  $A_{\parallel}(B)$  и спиновой плотности на атоме бора.

Эксперименты, проводимые при высоких температурах и давлениях, показали, что центр  $418\text{ nm}$  необратимо отжигается при температуре  $1980^{\circ}\text{C}$ . В случае модели центра в виде тесной пары атомов Ni–B это может быть связано с диссоциацией такой пары и трансформацией ближайшего тетраэдрического окружения иона никеля, имеющего тригональное искажение, в октаэдрическое за счет образования двойной полувакансии. При таких температурах отжига, как правило, наблюдается активация диффузии примесного азота, и можно допустить либо образование диамагнитной пары атомов B–N в соседних углеродных положениях, либо нахождение примесных атомов азота и бора в первой координационной сфере двойной полувакансии с образованием диамагнитного состояния.

Как было показано нами, облучение электронами с энергией  $3\text{ MeV}$  приводит к исчезновению оптического центра  $418\text{ nm}$ , а низкотемпературный отжиг при температурах ниже температур, соответствующих подвижности вакансии, приводит к восстановлению одной из компонент ( $418.7\text{ nm}$ ) спектра ФЛ данного центра. При низкой концентрации центров  $418\text{ nm}$  мало вероятно прямое взаимодействие с ним высокоэнергетических электронов. Наблюдаемый эффект можно объяснить только изменением зарядового состояния за счет перезарядки с образующимися радиационными дефектами. Это в полной мере подтверждается влиянием низкотемпературного отжига. Тот факт, что в спектре люминесценции после облучения и отжига проявляется только один переход, соответствует случаю, когда присутствует процесс переноса возбуждения с более высокоэнергетического возбужденного состояния дефекта на уровни других центров, в данном случае на радиационный дефект, который, по-видимому, участвовал в процессах перезарядки дефектов при облучении электронами.

## 7. Заключение

Таким образом, при исследовании природных и синтетических алмазов получены дополнительные данные об участии ионов никеля в образовании центров, ответственных за систему электронно-колебательных линий  $418\text{ nm}$ . В связи с этим высказано предположение, что система электронно-колебательных линий  $418\text{ nm}$  и ЭПР спектр NIRIM5 являются проявлением одного и того же центра, который имеет структуру тесной пары Ni–B в соседних углеродных положениях. Центр отрицательно заряжен и имеет электронное состояние с  $S = 1$ .

## Список литературы

- [1] H. Kanda, K. Watanabe. *Diamond. Rel. Mater.* **8**, 1463 (1999).
- [2] E. Pereira, L. Santos. *Physica B* **185**, 222 (1993).
- [3] J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang, M.K. Bowman. *Phys. Rev. B* **42**, 9843 (1990).
- [4] V.A. Nadolinny, J.M. Baker, M.E. Newton, H. Kanda. *Diamond. Rel. Mater.* **11**, 627 (2002).
- [5] S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 6171 (1998).
- [6] V.A. Nadolinny, A.P. Yellisseyev. *Diamond. Rel. Mater.* **3**, 17 (1994).
- [7] J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang, M.K. Bowman. *Phys. Rev. B* **41**, 7, 3905 (1990).