

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КРИСТАЛЛАМИ АЛМАЗА ПРИ МЕЖЗОННОМ И ВНУТРИЦЕНТРОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А.С. Емельянова

INTERACTION OF LASER RADIATION WITH DIAMOND CRYSTALS IN INTERBAND AND INTRACENTER EXCITATION

A.S. Emelyanova

Алмазы содержат большой набор центров свечения, регистрируемых при внутрицентровом возбуждении. Большинство из этих примесных и собственных центров хорошо изучены и выяснена их природа. Однако, при межзонном возбуждении практически все алмазы дают однообразную картину свечения, называемую А-полосой люминесценции. Рекомбинационный механизм возбуждения для различных люминофоров является универсальным, поскольку может реализовываться при разных способах возбуждения свечения: фото-, гамма-, рентгеновозбуждение. Однако для алмазов это не так. В данной работе используется оптическое межзонное возбуждение, что, как предполагается, даст новую информацию о природе А-полосы люминесценции.

Diamonds contain a large set of luminescence centers observed under intracenter population excitation. Most of these impurity centers and intrinsic centers are well studied and their nature is ascertained. However an unvaried luminescence pattern, called A-band luminescence, is observed in almost all of the diamonds under band-to-band excitation. Recombination mechanism for different phosphors is universal since it works under different luminescence excitation methods: photo-, gamma-, X-ray. This isn't true for diamonds, however. In this study we use optical band-to-band excitation, which is expected to give us new information about the nature of the A-band luminescence.

Алмаз – важный материал для фотонных приложений, многие из них связаны с центрами люминесценции. На азотно-вакансионных центрах свечения в алмазе созданы источники одиночных фотонов и развиваются технологии квантовой информатики [van der Sar et al., 2012]. Люминесценция алмаза лежит в основе массовых производственных технологий обогащения алмазосодержащих руд [Мартынович, Миронов, 2009]. Созданы детекторы адронов для приложений в физике высоких энергий [Pomogski, 2008]. Ведутся разработки элементов на основе алмаза для квантовой электроники [Lin et al., 1995], развиваются биомедицинские приложения наноалмазов [Mochalin et al., 2012]. Значительное развитие получили методы приготовления искусственных монокристаллов, пленок и наночастиц алмаза, что расширяет возможности новых приложений, в том числе связанных с люминесценцией.

В алмазах найдено большое количество собственных и примесных центров свечения, определяющих его люминесцентные свойства. Задачей данного исследования является изучение особенностей рекомбинационного механизма возбуждения свечения. Этот механизм в известном смысле является универсальным, поскольку может реализовываться при разных способах возбуждения вещества, а именно, при фото-, гамма-, рентгено-, электро- и катодовозбуждении, а также при возбуждении ускоренными или быстрыми частицами. В данной работе мы использовали оптическое межзонное возбуждение. Методика исследования включала выявление содержащихся в изучаемых образцах алмаза различных центров люминесценции. Для этого использовалось внутрицентровое лазерное возбуждение их фотолюминесценции и производилось измерение спектров и кинетики свечения. По данным характеристикам легко можно было опознать известные центры люминесценции и зафиксировать новые. Для внутрицентрового возбуждения применялись импульсные лазеры с длинами волн излучения 266,

375, 405, 470, 532 и 640 нм. Межзонные переходы возбуждались излучением с длиной волны 213 нм. Затем по спектрам и кинетике люминесценции мы изучали, какие центры, из числа содержащихся в кристаллах, и в какой степени, способны возбуждаться в рекомбинационном процессе. Исследования, в основном, проведены на конфокальном сканирующем люминесцентном микроскопе с пикосекундным временным разрешением MicroTime 200, работающем в режиме время-коррелированного счета фотонов, доукомплектованного спектрофлуориметром Ocean Optics 65000. В ряде случаев кинетика исследовалась методом прямого осциллографирования. В данной работе использовались пластинки толщиной около 0.5 мм, вырезанные из алмазов Бразилии и Якутии.

Эксперименты проведены при температуре кристаллов в диапазоне от 78 до 420 К.

Оптическое возбуждение с энергией меньше ширины запрещенной зоны (5.4 эВ), попадая в вещество, возбуждает примесные дефекты, энергетические уровни которых лежат в запрещенной зоне алмаза. При комнатной температуре, в зависимости от длины волны внутрицентрового возбуждения на спектрах люминесценции, по виду спектра и положению отдельных полос в спектре, выделяется присутствие отдельных центров свечения. При температуре жидкого азота в спектрах проявляются нульфонные линии центров, что позволяет облегчить идентификацию (рис. 1).

N3 центр (БФЛ 415 нм) присутствует во всех исследованных образцах. По люминесценции в зеленой области спектра алмазы делятся на две группы: с доминированием в люминесценции N4 центров (БФЛ 496 нм) и с доминированием N3 центров (БФЛ 503.2 нм). В некоторых образцах присутствуют S-центры. Кроме того идентифицируются хорошо известные линии при 415 нм, 496 нм, 575 нм, менее изученные линии при 491 и 523 и 536 нм, широкая бесструктурная полоса с максимумом около

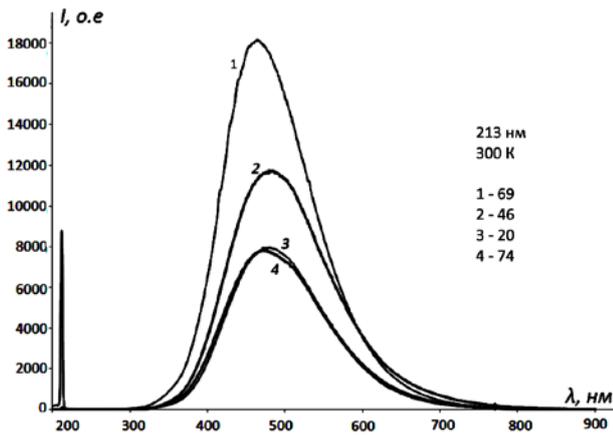


Рис. 1. Спектры люминесценции алмаза при внутрицентровом возбуждении. Образец 20 (Бразилия). Температура – 78 К. Длины волн возбуждения: спектр 1 – $\lambda=266$ нм; спектр 2 – $\lambda=375$ нм; спектр 3 – $\lambda=405$ нм; спектр 4 – $\lambda=470$ нм; спектр 5 – $\lambda=532$ нм. Линия 532 нм на спектре 1 – вторая гармоника неодимового лазера.

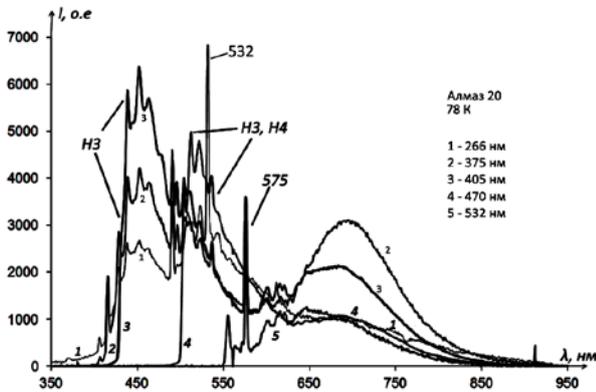


Рис. 2. Спектры люминесценции алмазов при межзонном возбуждении ($\lambda=213$ нм): спектр 1 – образец 69, спектр 2 – образец 46; спектр 3 – образец 20; спектр 5 – образец 74. Температура – 300 К.

Центры свечения, выделяемые в образцах, при внутрицентровом возбуждении

Месторождение	Цвет свечения и центры в спектре		
	Голубой	Зеленый	Красный
Бразилия	N3(N ₃ V)	H3(N ₂ V ₂); H4 (N ₂ V ₂); 575 (NV ⁰)	640 (NV ⁻), бесструктурная полоса с макс 690–700 нм
Якутия 1	N3(N ₃ V)	H3(N ₂ V ₂); H3 (N ₂ V ₂); S-центры	Бесструктурная полоса с макс 700–750 нм
Якутия 2	N3(N ₃ V)	H3(N ₂ V ₂); H4 (N ₂ V ₂); 575 (NV ⁰)	CR (V)
Якутия 3	N3(N ₃ V)	H3(N ₂ V ₂); H4 (N ₂ V ₂)	–

690 нм и слабоинтенсивная красная полоса до 950 нм [Мартынович и др., 2013, 2015].

Таким образом, возбуждение алмазов квантами света с энергиями ниже края фундаментального поглощения (~255 нм) приводит к люминесценции азотно-вакансионных центров свечения разной сте-

пени агрегированности: N₃V, N₂V₂, NV, содержащих в своей структуре, соответственно три, два, один азотный атом (таблица).

Несмотря на большое количество центров окраски, спектры люминесценции образцов различных месторождений при межзонном возбуждении ($\lambda=213$ нм.) имеют сходную структуру. На спектрах при 300 К присутствует широкая полоса с максимумом 450–480 нм (рис. 2).

Таким образом, возбуждение с энергией квантов выше ширины запрещенной зоны, которое ионизирует основное вещество, приводит к возникновению электронно-дырочных пар. Однако, как следует из полученных экспериментальных данных, энергия таких собственных возбуждений не передается многочисленным центрам свечения, содержащимся в исследуемых образцах алмаза. Это контрастирует со свойствами типичных кристаллофосфоров, где передача энергии собственных возбуждений к примесным и дефектным центрам может идти очень эффективно. Если обратиться к классическим кристаллофосфорам, например, к щелочно-галогидным кристаллам, содержащим в качестве центров люминесценции примесные ртутеподобные ионы, то в таких кристаллах эффективно реализуется электронно-дырочный механизм передачи энергии от основного вещества к центрам свечения. Он, в частности, включает захват дырки примесным центром с последующей рекомбинацией электрона на образовавшемся ионизированном примесном центре с его возбуждением и высвечиванием. Показательно, что многие примесные ионы на первой стадии могут захватывать как дырки, так и электроны, то есть один и тот же примесный ион (например, Tl⁺) одновременно может быть центром захвата для дырки или электрона.

В алмазе, как показывают проведенные нами исследования, электронно-дырочный механизм блокирован. Можно полагать, что захват носителей заряда примесно-вакансионными центрами в алмазе, не происходит или он маловероятен. Если бы такой захват происходил, то носители противоположного знака могли бы рекомбинировать с носителями, уже захваченными на этих центрах, с их возбуждением и высвечиванием в виде люминесценции. Однако этого не наблюдается. По-видимому, захвату на примесных центрах носителей заряда, особенно разного знака на одном и том же центре, способствует поляронный характер носителей, обусловленный сильной поляризуемостью решетки. Это характерно для ионных кристаллов. Алмаз является кристаллом с типично ковалентным типом связи. Поляронные эффекты в нем слабы. Возможно, этим обусловлена малая эффективность передачи энергии электронно-дырочных возбуждений примесно-вакансионным центрам в алмазе.

Автор признателен проф. Е.Ф. Мартыновичу за предложение темы и руководство работой, а также А.Л. Ракевичу и В.П. Миронову за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Мартынович Е.Ф., Миронов В.П. Рентгенолюминесценция алмазов и ее использование в алмазодобывающей промышленности // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 52, № 12-3. С. 202–210.

Мартынович Е.Ф., Миронов В.П., Ракевич А.Л. и др. Спектрально-временная люминесцентная микроскопия суперглубинных алмазов провинции Жуина // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 2/2. С. 227–232.

Миронов В.П., Ракевич А.Л., Степанов Ф.А. и др. Люминесценция и ее распределение в объеме алмазов россыпи Сао-Луис (Бразилия) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. С. 729–736.

Lin L.-T.S., Prelas M.A., Popovici G. Laser Modes in Diamond. Wide Band Gap Electronic Materials // NATO ASI Series. 1995. V. 1. P. 187–206.

Pomorski M. Electronic Properties of Single Crystal CVD Diamond and its Suitability for Particle Detection in Hadron Physics Experiments / Dissertation. Frankfurt. 2008. 193 p.

Van der Sar T., Wang Z.H., Blok M.S., et al. Decoherence-protected quantum gates for a hybrid solid-state spin register // Nature. 2012. V. 484. P. 82–86.

Mochalin V.N., Shenderova O., Dean Ho, Yury Gogotsi. The properties and applications of nanodiamonds // Nature Nanotechnology. 2012. V. 7. P. 11–23.

*Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,
Иркутск, Россия*