

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С КРИСТАЛЛАМИ АЛМАЗОВ

<sup>1,2</sup>Ф.А. Степанов

## KINETICS OF INTERACTION BETWEEN LASER RADIATION AND DIAMOND CRYSTALS

<sup>1,2</sup>F.A. Stepanov

Проведены исследования кинетических характеристик фотолюминесценции в интервале температур 80–480 К для алмазов из россыпей Сао-Луис в красной области спектра.

The kinetic characteristics of the photoluminescence in the red region of spectrum have been studied in the temperature range of 80–480 K for the diamonds from placers of Sao-Luis.

Исследование микроструктурных характеристик алмазов и их взаимосвязи со всеми другими аспектами естественного формирования данных кристаллов является одной из важных задач, решение которых будет способствовать улучшению понимания условий образования алмазов в глубокой мантии [Shirey, 2013]. Фотолюминесценция алмазов и ее кинетические характеристики исследовались многими авторами, результаты исследований обсуждаются в ряде обзоров [Walker, 1979; Вавилов, 1985]. В работе [Исаенко, 2004] в спектрах люминесценции алмазов из россыпей Бразилии обнаруживалась система с бесфонной линией (БФЛ) 575 нм. Из обобщения результатов исследований бразильских алмазов рядом спектроскопических методов [Петровский, 2011] известно, что алмазы из района Жуина наиболее аномальные из числа изученных, и часть из них (низкоазотные с высокой степенью агрегации) может иметь астеносферное происхождение (глубина образования более 200 км). В [Мартьянович, 2013] практически во всех образцах обнаруживаются центры с БФЛ 575 и широкая полоса в спектрах люминесценции с максимумом 690–700 нм, что не характерно для кимберлитовых алмазов в целом.

Целью данной работы являлось исследование кинетики взаимодействия лазерного излучения с образцами бразильских алмазов.

Предметом исследований являлись пластинки толщиной около 0.5 мм, вырезанные из алмазов россыпей Сао-Луис. Для регистрации спектров люминесценции, кинетики ее затухания, использован конфокальный люминесцентный сканирующий микроскоп с временным разрешением MicroTime 200 (ИФ ИЛФ СО РАН, г. Иркутск). Комплекс позволяет регистрировать спектры люминесценции в диапазоне 200–1000 нм при подключении внешнего спектрометра Ocean Optics QE65000, измерять кинетику затухания люминесценции центров с пикосекундным разрешением во времени, регистрировать поглощение и люминесценцию отдельных участков кристалла микронных размеров. Кинетика люминесценции исследовалась при регистрации интегрального по спектру свечения и при выделении отдельных участков спектров свечения с помощью перестраиваемого интерференционного светофильтра. Температурные зависимости постоянных времени затухания люминесценции измерялись в температурном диапазоне 80–480 К с интервалом в 20°.

На рис. 1 показаны характерные спектры люминесценции образца алмаза 20 при возбуждении лазер-

ным излучением с  $\lambda=405, 470$  и 532 нм. Люминесценция в красной области спектра является сложной, т. е. обусловлена не менее чем двумя квантовыми переходами. Один из них принадлежит известным NV<sup>0</sup>-центрам с БФЛ при 575 нм и соответствующей электронно-колебательной полосой с характерной структурой, а второй – неизвестным центрам с широкой полосой излучения с максимумом вблизи 700 нм.

В результате изучения временных характеристик люминесценции бразильских алмазов в области спектра 655–725 нм были получены кривые нарастания и затухания люминесценции и вычислены средние значения постоянных времени затухания  $\tau$ : 3.6 нс, 23,1 нс, 87.1 нс. Компонент кинетики с  $\tau=3.6$  нс отличается наименьшей интенсивностью в исследованной области спектра и относится к свечению углеводородных соединений, содержащихся в микротрещинах кристалла. Компонент кинетики люминесценции с постоянной времени затухания 23.1 нс обладает наибольшей интенсивностью в области спектра 655–725 нм. Было сделано предположение, что широкая полоса с максимумом 700 нм принадлежит NV<sup>-</sup>-центрам, БФЛ и колебательное крыло которых претерпело неоднородное уширение, вызванное деформациями кристалла. Деформации кристалла также могут приводить к увеличению постоянной времени затухания, и тогда временной компонент с  $\tau=23.1$  нс можно отнести к центрам NV<sup>-</sup>.

В образце 20 при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda=532$  нм, основными по высвечиваемой светосумме являются компоненты со средними значениями  $\tau$  23 и 83 нс. В таблице показаны отношения светосумм этих компонентов в разных спектральных интервалах люминесценции.

Таблица  
Отношения светосумм S временных компонентов с постоянными времени затухания 83 и 23 нс в разных спектральных интервалах люминесценции

Спектральная область регистрации свечения	Отношение светосумм компонентов $S_{83}/S_{23}$
> 800 нм	0.12
700–740 нм	0.2
630–650 нм	0.8
560–600 нм	4.5

Постоянная времени затухания 83 нс почти не зависит от температуры в интервале 80–480 К (рис. 2, кр. 2), температурное тушение начинается только лишь при температурах 440–480 К. Независимость времени затухания от температуры ниже комнатной говорит о том, что в этой области реализуется излучательный

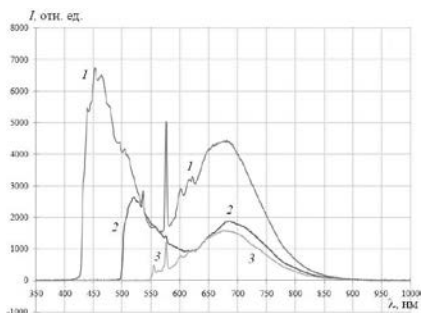


Рис. 1. Спектры люминесценции образца 20 при  $T=300$  К при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 405 нм (кривая 1), 470 нм (кривая 2) и 532 нм (кривая 3).

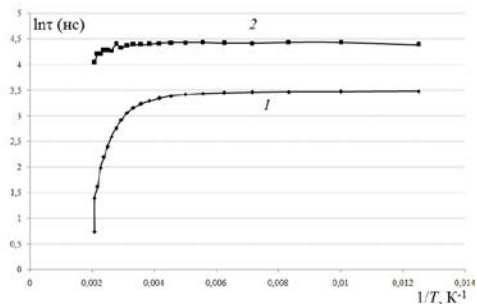


Рис. 2. Температурные зависимости постоянной времени затухания люминесценции в полосе с максимумом 700 нм, образец 74, возбуждение лазерным излучением с  $\lambda=375$  нм, фильтр пропускания 690–740 нм (кривая 1); и постоянной времени затухания компонента люминесценции 83 нс на коротковолновом крыле полосы с максимумом 700 нм, образец 20, возбуждение лазерным излучением с  $\lambda=532$  нм, фильтр пропускания 630–660 нм (кривая 2).

предел, а из этого следует, что излучательное время жизни для этой люминесценции равно 83 нс.

Результаты экспериментальных исследований приводят к необходимости связать временной компонент 83 нс с  $NV^{\circ}$ -центрами и БФЛ 575 нм. Стоит отметить, что литературные данные по величине времени затухания этих центров отличаются от полученных нами для исследуемых образцов. Так, в [Davies, 1977] для постоянной времени затухания люминесценции центра  $NV^{\circ}$  приведены значения 29–32 нс. Измерения на одиночных  $NV^{\circ}$ -центрах в ультрарачистом CVD алмазе в [Beha, 2012] дают  $\tau=21$  нс при  $T=10$  К. По данным [Liaugaudas, 2012]  $\tau=19\pm 2$  нс в искусственных алмазах. Вероятно, увеличение  $\tau$   $NV^{\circ}$ -центров до 83 нс является следствием астеносферного происхождения изучаемых образцов.

Исследования кинетики люминесценции широкой полосы с максимумом 700 нм показали, что подавляющая часть регистрируемой люминесценции затухает с постоянной времени, имеющей среднее значение 23.7 нс. При увеличении температуры от 80 до 480 К,  $\tau$  этого компонента уменьшается от 32 до 3 нс (температурная зависимость представлена на рис. 2, кр. 1). Характерный ход кривой температурной зависимости позволяет заключить, что низкотемпературный предел времени затухания представляет собой величину излучательного времени жизни  $\tau_{изл}$ , которое, следовательно, равно 32 нс.

Спектральная область данного компонента люминесценции фактически совпадает с областью люминесценции  $NV^{\circ}$ -центров. Однако, в экспериментах не регистрировалась известная БФЛ люминесценции этих центров 638 нм ни при комнатной, ни

при азотной температурах. Также полученные значение и температурная зависимость времени затухания данного временного компонента расходятся с литературными данными для центров  $NV^{\circ}$ . По данным [Collins, 1983]  $\tau$  центров  $NV^{\circ}$  в природных алмазах составляет 13 нс, в синтетических на ~10 % меньше; в диапазоне температур от 78 до 700 К постоянная времени затухания не зависит от температуры. По данным Ханзавы с соавторами [Hanzawa, 1997] время затухания при 300 К равно 8 нс. Все эти данные противоречат предположению о принадлежности полосы 700 нм и соответствующего временного компонента (23 нс при комнатной температуре и 32 нс при 80 К)  $NV^{\circ}$ -центрам.

Работа выполнена в рамках Программы междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН, проект № 16 (ИФ ИЛФ СО РАН) и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госзадание Минобрнауки на проведение научных исследований (базовая часть). Проект № 091-14-104).

Автор выражает благодарность В.С. Шацкому и Д.Е. Зедгенизову за предоставление образцов алмазов, А.Л. Ракевичу и В.П. Миронову за помощь в проведении экспериментов, Е.Ф. Мартыновичу за руководство работой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вавилов В.С., Гиппиус А.А., Конорова Е.А. Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука, 1985. 120 с.
- Исаенко С.И., Глухов Ю.В., Лютоев В.П., и др. Азот-содержащие дефекты в алмазных фазах из россыпей Бразилии // Материалы XIV Геологического съезда Республики Коми «Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России». Сыктывкар: Геопринт, 2004. Т. IV. С. 32–36.
- Мартынович Е.Ф., Миронов В.П., Ракевич А.Л. и др. Спектрально-временная люминесцентная спектроскопия суперглубинных алмазов провинции Жуина // Известия вузов. Физика. 2013. Т. 56, № 2/2. С. 227–232.
- Петровский В.А., Васильев Е.А., Лютоев В.П. и др. Спектроскопии бразильских алмазов // Минералогический журнал. 2011. Т. 33, № 1. С. 63–70.
- Beha K., Batalov A., Manson N.B., Bratschitsch R., Leitenstorfer A. Optimum photoluminescence excitation and recharging cycle of single nitrogen-vacancy centers in ultrapure diamond // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 097404.
- Collins A.T., Thomaz M.F., Jorge M.I.B. Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. P. 2177–2181.
- Davies G. The Optical Properties of Diamond, in "Chemistry and physics of carbon" (P.L. Walker, P.A. Thrower, Eds. In Chemistry and Physics of Carbon). Marcel Dekker, New York, 1977. V. 13. P. 2–143.
- Hanzawa H., Nisida Y., Kato T. Measurement of decay time for the NV centre in Ib diamond with a picoseconds laser pulse // Diamond and Related Materials. 1997. V. 6, iss. 11. P. 1595–1598.
- Liaugaudas G., Davies G., Suhling K., Khan R.U., Evans D.J. Luminescence lifetimes of neutral nitrogen-vacancy centres in synthetic diamond containing nitrogen. // J. Phys Condens Matter. 2012. V. 24, iss. 43. P. 435503.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., et al. Diamonds and the Geology of Mantle Carbon // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2013. V. 75. P. 355–421.
- Walker I. Optical absorption and luminescence in diamond // Reports on Progress in Physics. 1979. V. 42, N 10. P. 1605–1659.

<sup>1</sup>Институт лазерной физики СО РАН, Иркутск, Россия

<sup>2</sup>Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия