

ISSN 0021-3411

ИЗВЕСТИЯ  
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# ФИЗИКА

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И ТЕОРИЯ ПОЛЯ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

1·2007

ИЗДАНИЕ  
ТОМСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37

*Е.И. ЛИПАТОВ, В.М. ЛИСИЦЫН\*, В.И. ОЛЕШКО\*, В.Ф. ТАРАСЕНКО***СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИМПУЛЬСНОЙ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА 2а ТИПА**

Проведено исследование спектров свечения и кинетики затухания импульсной катодолюминесценции образца природного алмаза 2а типа в спектральной области 340–680 нм. Наблюдалось свечение электронно-колебательной системы N3 и А-полоса. Система N3 доминировала в наносекундном диапазоне, продемонстрировала бесфонную полосу 415,2 нм и фоновые повторения в области 430–460 нм. Время релаксации для системы N3 составило 30–50 нс. Бесструктурная А-полоса наблюдалась в миллисекундной области, имела максимум при 460 нм и время релаксации 8,5–8,8 мс.

**Введение**

Дефектная структура алмаза определяет его ювелирные качества и несет информацию о геологической истории образца. Одним из основных методов изучения структуры и состава дефектов в алмазе является люминесцентный анализ [1, 2]. Исследованию катодо-, фото- и рентгенолюминесценции алмазов посвящено множество работ [3–10]. Установлено, что вид спектра зависит от содержания примесей, предыстории образца и условий возбуждения. Наблюдалось десятки полос различных центров люминесценции.

В последние годы были проведены исследования люминесценции алмаза при возбуждении импульсными потоками электронов и лазерного излучения с временным разрешением [11–13].

Настоящая работа имеет целью исследование спектров свечения и кинетики релаксации импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) природного алмаза 2а типа при возбуждении сильноточным электронным пучком.

**Описание эксперимента**

Исследуемый образец алмаза 2а типа имел толщину 0,25 мм и площадь  $\sim 20 \text{ мм}^2$  (рис. 1). В спектре поглощения образца край собственного поглощения наблюдался при  $\sim 226 \text{ нм}$ , поглощение монотонно спадало в длинноволновую область. Природные образцы алмаза 2а типа содержат не более  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  азота [1].

Возбуждение образца осуществлялось импульсным электронным пучком длительностью 10 нс на полувысоте, осциллограмма которого приведена на рис. 2 (кривая 1). Энергия в импульсе была не более  $0,1 \text{ Дж/см}^2$ . Максимум распределения электронов по энергии находился в области 250 кэВ. Максимальная энергия электронов достигала 360 кэВ.

Кинетика свечения измерялась во временном диапазоне от  $10^{-8}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  с. Измерения проводились в спектральной области 300–700 нм с шагом 5 нм и в области 414–417 нм с шагом 0,2 нм. Из совокупности измерений восстанавливался спектр свечения при заданном времени измерения после начала светового импульса. Измерение кинетики в указанном диапазоне производилось отдельно в двух поддиапазонах: нано- и миллисекундном.

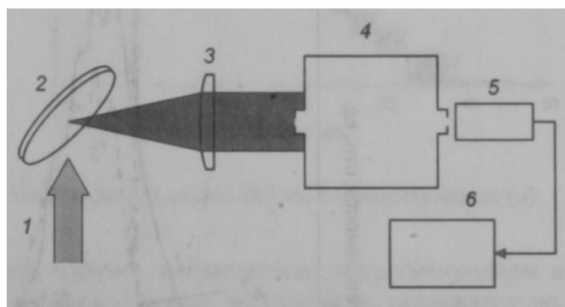


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – электронный пучок, 2 – образец, 3 – оптическая система, 4 – монохроматор, 5 – фотоэлектронный умножитель, 6 – осциллограф

Измерение кинетики в указанном диапазоне производилось отдельно в двух поддиапазонах: нано- и миллисекундном.

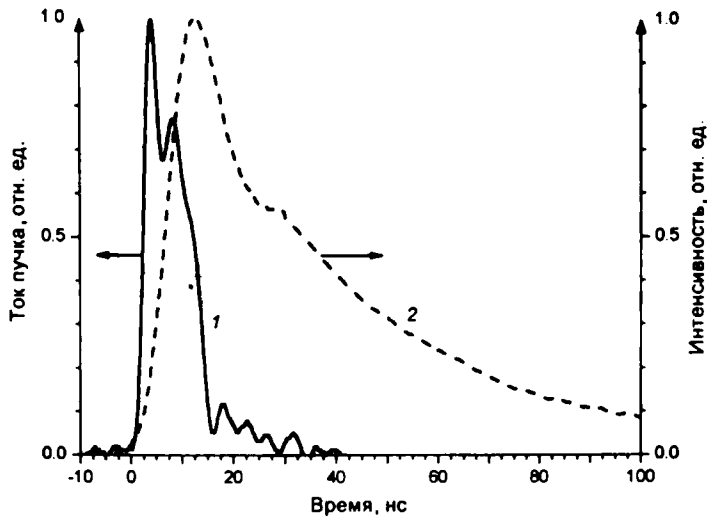


Рис. 2. Осциллограммы электронного пучка (кр. 1) и свечения ИКЛ природного алмаза 2а типа (кр. 2)

Возможный эффект изменения люминесценции с ростом числа возбуждающих импульсов контролировался повторением измерений, образец периодически «отдыхал» без облучения при комнатной температуре на свету. Люминесценция измерялась через монохроматор МДР-23 фотоэлектронными умножителями ФЭУ-118 и ФЭУ-97. Импульсы люминесценции регистрировались осциллографом TDS-2022 с усреднением по четырем импульсам. Характерный вид осциллограммы свечения приведен на рис. 2 (кривая 2). Измеренные спектры корректировались для учета влияния спектра чувствительности измерительного тракта. Временное разрешение из-

мерительного тракта было не хуже 10 нс. Погрешность измерения интенсивности свечения была не хуже 5%.

При измерении поверхность образца располагалась под углом  $45^\circ$  к траектории электронного пучка, люминесценция образца регистрировалась с облучаемой поверхности образца в направлении, нормальном к траектории пучка электронов (см. рис. 1). Измерения спектров свечения и кинетики релаксации свечения были выполнены при комнатной температуре в вакуумной камере при остаточном давлении  $10^{-4}$  Торр. Вакуумная камера не показана на рис. 1. Свечение люминесценции выводилось из камеры через кварцевую пластину.

### Результаты и обсуждение

Результаты измерения спектров свечения представлены на рис. 3. Восстановленные спектры по величинам светового сигнала в момент времени  $t = 12$  и 90 нс после начала импульса имеют неэлементарный вид (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно). В спектрах наблюдалась широкая по-

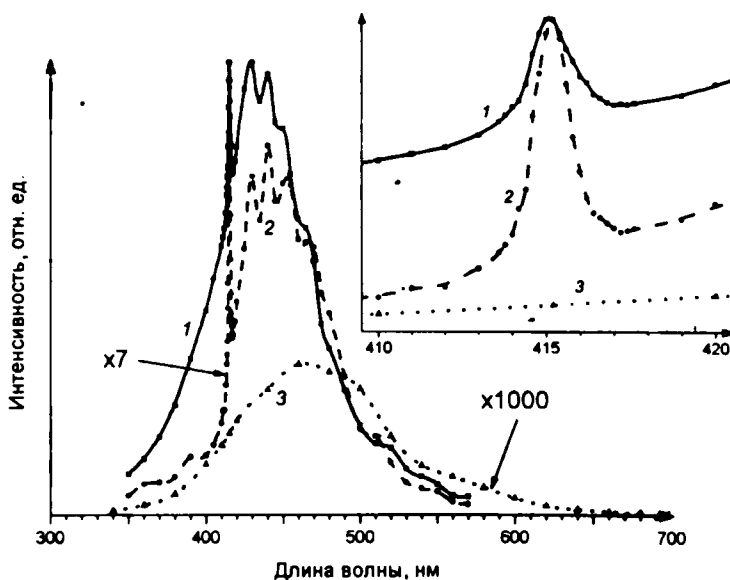


Рис. 3. Спектры ИКЛ природного алмаза 2а типа при возбуждении электронным пучком, измеренные через 12 нс после начала электронного импульса (кр. 1), через 90 нс (кр. 2) и через 2 мс (кр. 3). На вставке — спектры ИКЛ в области 410–420 нм

лоса с максимумом в области 430–450 нм. На коротковолновом плече полосы наблюдалась узкая бесфонная линия (БФЛ) при 415,2 нм и, возможно, ее фонные повторения в области 430–460 нм, обусловленные электронно-колебательной системой N3. Отметим, что пики в области 420–470 нм превышают величину возможного разброса, вызванного нестабильностью пучка и погрешностью измерений. Ширина на полувысоте БФЛ системы N3 составила 1,1–1,2 нм для обоих спектров.

Интенсивность амплитудного свечения ( $t = 12$  нс) и измеренного при  $t = 90$  нс после начала светового импульса отличалась примерно в 7 раз. Приведенные на рис. 3 спектры нормированы для удобства сравнения.

В области 350–570 нм спектры различаются в основном своей коротковолновой частью. В спектре, измеренном при  $t = 90$  нс, относительный вклад в области 350–450 нм существенно меньше, чем для спектра, измеренного при  $t = 12$  нс.

В спектре, измеренном через 2 мс после начала возбуждения, БФЛ и фонные повторения свечения системы N3 отсутствуют (рис. 3, кривая 3). Максимум сдвигается в область 460–470 нм. Уменьшается относительная доля свечения в области 300–450 нм, увеличивается относительная доля свечения в области выше 500 нм. Подобную широкую бесструктурную полосу люминесценции природных алмазов принято называть А-полосой. Ранее максимум А-полосы в спектрах люминесценции природных алмазов наблюдался в области от 400 до 480 нм [1–3, 11, 13].

Исследование кинетики затухания свечения показали наличие двух характерных участков. Осциллограммы импульсов свечения в нано- и миллисекундном диапазонах на длине волны  $\lambda = 460$  нм приведены на рис. 4, а и б соответственно. Как видно из представленных на рис. 4 результатов, кинетика свечения описывается по крайней мере двумя явно различными экспоненциального вида функциями в нано- и миллисекундном диапазонах. В наносекундном диапазоне характеристическое время затухания свечения составило 41 нс. Через  $t = 2$  мс после начала светового импульса интенсивность свечения падает примерно на 3 порядка. Время затухания в миллисекундном диапазоне составило 8,6 мс (рис. 4, б).

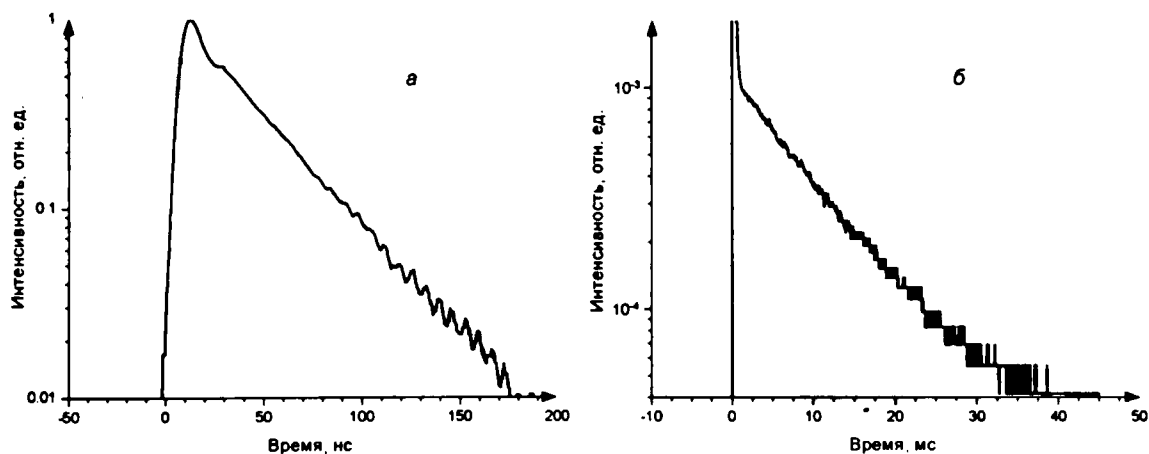


Рис. 4. Кинетика свечения ИКЛ природного алмаза 2а типа на длине волны 460 нм в наносекундном (а) и миллисекундном (б) диапазонах

Таким образом, полосы в спектре ИКЛ данного образца, наблюдаемые в наносекундном и миллисекундном диапазонах, имеют существенно различное время затухания и, следовательно, относятся к различным центрам люминесценции.

В [11] показано, что интегральные ИКЛ-спектры природных алмазов при комнатной температуре представляют собою широкую бесструктурную А-полосу. Но при регистрации интегральных спектров в течение 1 мс после импульса А-полоса была слаба и проявлялась система N3. В [12] исследовалась фотолюминесценция синтетического алмаза с примесью азота, подвергнутого высокотемпературному отжигу при высоком давлении. Люминесценция регистрировалась при температуре жидкого азота и возбуждалась импульсным лазером на 353 нм. В интегральном спектре наблюдалась интенсивная система N3. Однако при регистрации интегрального спектра с задержкой на 1 мкс после лазерного импульса система N3 не наблюдалась, но проявлялась слабая

А-полоса с максимумом при  $\sim 450$  нм. Таким образом, для системы N3 характерное время затухания находится в наносекундном диапазоне, а для А-полосы – в миллисекундном диапазоне, что согласуется с нашими наблюдениями.

N3-центр в алмазе представляет собой три замещающих атома азота в плоскости (111), «связанных» с общей вакансией [1]. Возбужденный уровень N3-центра располагается на 0,42 эВ ниже дна зоны проводимости [7]. Известно, что связанная с этими центрами электронно-колебательная система N3 хорошо возбуждается лазерным излучением на 353 нм при температуре жидкого азота и имеет время затухания менее 1 мкс [12].

В отличие от N3-центра синяя А-полоса обусловлена собственными дефектами решетки. Предполагается [8, 14], что эта полоса обусловлена свечением собственных дефектов решетки, которые представляют собой оборванные связи между атомами на дислокациях и т.п. Поэтому максимум А-полосы по энергии должен быть расположен вблизи половины ширины запрещенной зоны, что соответствует  $\sim 455$  нм. По-видимому, наложение полос люминесценции других оптических центров (N3, N3, N<sub>2</sub>, V, и т.д.) на А-полосу приводит к изменению положения ее максимума в широких пределах [1–3, 11, 13].

В [15] возбуждение люминесценции в данном образце производилось электронным пучком с длительностью импульса 0,2 нс по полувысоте и лазерным излучением (10 нс) в область фундаментального поглощения алмаза, при этом регистрировались интегральные спектры, усредненные по 100 импульсам. Отметим, что возбуждение электронным пучком и фотовозбуждение в полосе собственного поглощения отличаются лишь плотностью возбуждения. При возбуждении субнаносекундным электронным пучком интегральный спектр свечения практически совпадал со спектром, приведенным на рис. 3, кривая 1. Но при возбуждении лазерным излучением относительный вклад в интегральный спектр в области 450–700 нм был существенно больше, что можно объяснить наложением менее интенсивной А-полосы с большим временем затухания. По-видимому, возбуждение системы N3 эффективно происходит при длительностях импульса более 0,2 нс, в то время как для А-полосы возможно влияние длительности импульса возбуждения.

На рис. 5 приведены результаты исследования кинетики затухания ИКЛ природного алмаза 2а типа в виде спектра характеристических времен затухания для нано- и миллисекундного диапазонов.

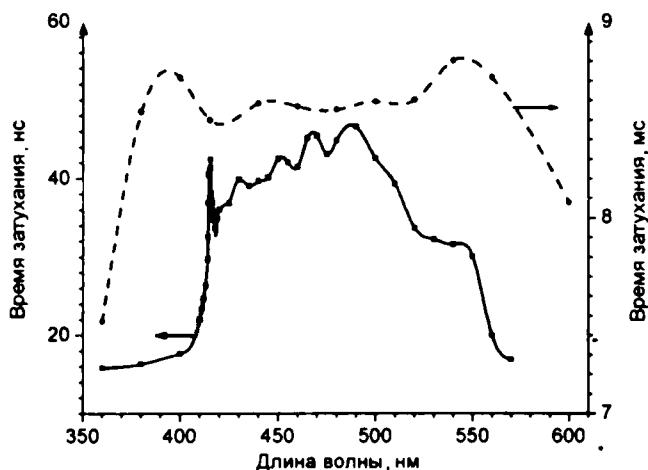


Рис. 5. Спектры времени затухания люминесценции природного алмаза 2а типа при возбуждении электронным пучком в нано- и миллисекундном диапазонах

Как следует из представленных результатов, в спектральной области 410–550 нм времена затухания находятся в диапазоне 30–45 нс для наносекундного диапазона. Для длин волн менее 410 нм и более 550 нм время затухания люминесценции резко падает. В области бесфонной линии системы N3 наблюдается резкий всплеск времени затухания.

В миллисекундном диапазоне в спектральной области 370–570 нм время затухания составляет 8,5–8,8 мс и практически не меняется. За пределами этой области происходит уменьшение времени затухания до 7 мс. Исследование кинетики затухания свечения в миллисекундном диапазоне за пределами спектральной области 350–600 нм было затруднено ввиду слабой амплитуды светового сигнала.

Таким образом, импульсная катодолуминесценция природного алмаза 2а типа имеет в своем составе два свечения, различных по спектру. Одно соответствует электронно-колебательной системе N3 с БФЛ при 415,2 нм, которая доминирует в наносекундном диапазоне. Другое – бесструктурной А-полосе с малой интенсивностью и большим временем затухания, которая дает существенный вклад в интегральных спектрах. Изменение вида спектра со временем обусловлено зависимостью характеристических времен затухания свечения от длины волны.

### Заключение

В работе было проведено исследование спектров ИКЛ и кинетики релаксации свечения образца природного алмаза 2а типа при возбуждении пучком электронов длительностью 10 нс по полувысоте. В видимой области наблюдается люминесценция, связанная с дефектами структуры: собственными (А-полоса) и примесными (система N3). Эти две полосы имеют различную природу и времена релаксации. Наиболее интенсивной является электронно-колебательная система азотных N3-центров, которая имеет характерное время затухания 30–50 нс. Бесструктурная А-полоса, связанная с собственными дефектами, имеет время затухания 8–9 мс. Возможно, центры А-полосы представляют собой набор дефектов, представляющих собой оборванные связи возле различных типов собственных дефектов (например, дислокаций).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Квасков В. Б. Природные алмазы России. – М.: Полярон, 1997. – 304 с.
2. Walker J. // Reports on Progress in Physics. – 1979. – V. 42. – P. 1607.
3. Dean P. J. // Physical Review. – 1965. – V. 139. – No. 2. – P. 588.
4. Ильин В. Е., Соболев Е. В. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1967. – Т. 7. – №3. – С. 432.
5. Мартынович Е. Ф., Морозникова Л. В., Парфианович И. А. // ФТТ. – 1973. – Т. 15. – № 3. – С. 927.
6. Соболев Е. В., Дубов Ю. И. // ФТТ. – 1975. – Т. 17. – № 4. – С. 1142.
7. Соболев Е. В., Елисеев А. П. // Журн. структ. химии. – 1976. – Т. 17. – № 5. – С. 933.
8. Prins J. F. // Materials Research Innovations. – 1998. – V. 1. – P. 243.
9. Steeds J. W., Davis T. J., Charles S. J., et al. // Diamond and Related Materials. – 1999. – V. 8. – P. 1847.
10. Васильев Е. А., Иванов-Омский В. И., Помазанский Б. С., Богуш И. Н. // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. – № 19. – С. 7.
11. Михайлов С. Г., Соломонов В. И. // Опт. и спектр. – 1996. – Т. 80. – № 5. – С. 781.
12. Lawson S. C., Kanda H., Watanabe K., et al. // Appl. Phys. – 1996. – V. 79. – No. 8. – P. 4348.
13. Соломонов В. И., Михайлов С. Г. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003. – 182 с.
14. Yamamoto N., Spence J. C. H., and Fathy D. // Philos. Mag. B. – 1984. – V. 49. – No. 6. – P. 609.
15. Липатов Е. И., Тарасенко В. Ф., Орловский В. М., Алексеев С. Б. // Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35. – № 8. – С. 745.

Институт сильноточной электроники СО РАН  
E-mail: lipatov@loi.hcei.tsc.ru

\*Томский политехнический университет

Поступила в редакцию 18.05.06.