

## Piękno zamknięte w diamentach

Mariusz Mrózek

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej,  
Uniwersytet Jagielloński, Kraków

*Diamenty są wieczne* to tytuł filmu opartego na przygodach brytyjskiego agenta Jamesa Bonda z 1971 roku na podstawie książki Iana Fleminga pod tym samym tytułem. Diamenty fascynują jednak nie tylko filmowców i pisarzy, ale są obecne także wokół nas – mają bardzo szerokie zastosowanie: od przemysłu przez branżę jubilerską aż po współczesną naukę.

W diamencie mogą występować pewne niedoskonałości. Defekty te są niezwykłym polem doświadczalnym współczesnej nauki. Zmiany w strukturze krytalograficznej oraz w składzie diamentu powodują, że mogą one służyć jako czujniki magnetyczne, elektryczne, ciśnieniowe i temperaturowe. Znalazły one także zastosowanie w biologii i medycynie.

### Czym jest diament?

Diament jest rzadkim minerałem występującym w przyrodzie. Jego nazwa wywodzi się z języka starogreckiego *adamas*, w łacinie określanego jako *diamentum* czyli w tłumaczeniu *niezniszczalny, niepokonany*. Jest to nawiązanie do jednej z jego wyjątkowych własności, jaką jest nadzwyczajna twardość. Do tej pory jest najtwardszą znaną substancją występującą w przyrodzie. Odpowiedzmy zatem na pytanie z nagłówka tego akapitu. Diament to po prostu węgiel, więc warto przybliżyć najpierw czym jest węgiel, by zrozumieć własności diamentu. Liczba atomowa węgla to 6, jest niemetalem z bloku p układu okresowego. Należy w nim do 14 grupy i ma 4 elektrony walencyjne. Najbardziej rozpowszechniony stabilny izotop to  $^{12}\text{C}$  (98,9% – zawartość danego pierwiastka w pierwiastku naturalnie występującym, inaczej *abundancja*) ma taką samą liczbę protonów co neutronów. Kolejnym stabilnym izotopem jest  $^{13}\text{C}$  (1,1 %) oraz radioizotop  $^{14}\text{C}$  (śladowe ilości w przyrodzie). Ten ostatni jest radioaktywny i ma czas połowicznego rozpadu wynoszący 5730 lat (jest to czas, po którym zawartość pierwiastka w badanym materiale zmniejsza się o połowę), co powoduje, że ma zastosowanie w datowaniu materii organicznej. Maksymalny wiek próbek, dla których można stosować metodę datowania radiowęglowego to około 60 tysięcy lat<sup>1</sup>. Węgiel jest czwartym najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we Wszechświecie<sup>2</sup>, oraz drugim pod względem masy w ciele człowieka.

<sup>1</sup> Bagnicka M. „Węgiel – źródło informacji o wieku znalezisk”, *Analit*, 2018 (5), 17

<sup>2</sup> [https://pl.wikipedia.org/wiki/Cz%C4%99sto%C5%9B%C4%87\\_wyst%C4%99powania\\_pierwiastk%C3%B3w\\_we\\_Wszech%C5%9Bwiecie](https://pl.wikipedia.org/wiki/Cz%C4%99sto%C5%9B%C4%87_wyst%C4%99powania_pierwiastk%C3%B3w_we_Wszech%C5%9Bwiecie)

Niektóre pierwiastki chemiczne, głównie niemetale, między innymi węgiel, występują w różnych postaciach, które mają odmienne właściwości fizyczne i różną aktywność chemiczną. Postaci te zwane są odmianami alotropowymi i różnią się budową sieci krystalicznej. Główne odmiany alotropowe węgla to:

- grafit,
- diament,
- grafen,
- fulereny.

**Grafit** jest najbardziej rozpowszechnioną stabilną strukturą węgla. Jego sieć krystaliczna zbudowana jest z płaskich warstw ułożonych jedna nad drugą, z których każda warstwa przypomina strukturę plastra miodu. Atomy węgla są ułożone w regularne sześciokąty o wspólnych bokach. W obrębie każdej warstwy atomy są połączone silnymi wiązaniami kowalencyjnymi z trzema sąsiednimi atomami tego pierwiastka. Natomiast między warstwami występują tylko słabe oddziaływania (van der Waalsa), dlatego kryształy grafitu są miękkie i łatwo dają się łupać. Odległości między płaszczyznami są niemal 2,5 razy większe niż długości wiązań między atomami węgla w pierścieniach, stąd siła wiązań między warstwami jest mała. Dlatego poszczególne warstwy grafitu stosunkowo łatwo się rozdzielają. Wykorzystuje się to na przykład podczas pisania ołówkiem, którego rdzeń (rysik) jest z grafitu i podczas pisania na papierze odrywane są kolejne warstwy z rysika i nanoszone na papier. Grafit ma doskonałe właściwości smarne, jest tłusty w dotyku i wytrzymały na wysokie temperatury. Wykazuje wysoką odporność mechaniczną na ściskanie i niewielką na rozciąganie. Ponadto grafit i wyroby grafitowe nie rozpuszczają się w wodzie, charakteryzują się małą aktywnością chemiczną, łatwością składowania i utylizacji oraz brakiem negatywnego wpływu na środowisko.

**Fulereny**<sup>3</sup> – są to cząsteczki zbudowane z parzystej liczby atomów węgla (od 28 do 1500), które tworzą zamkniętą strukturę. Najbardziej popularny – fuleren  $C_{60}$  – wyglądem przypomina piłkę futbolową i jest zbudowany z 60 atomów (oczywiście węgla), które tworzą 12 pierścieni pięciocłonowych i 20 pierścieni sześciocłonowych. Fullereny stosuje się w medycynie (nośniki leków)<sup>4</sup>; w życiu codziennym (wydłużanie trwałości żywności, produkcja materiałów fotoprzewodzących stosowanych w drukarkach); w elektrotechnice i katalizie (diody, katalizatory); w nanotechnologii (układy mikroelektroniczne); w elektronice polimerowej (fotoogniwa polimerowe)<sup>5</sup>.

**Grafen** – jest to warstwa grafitu o grubości jednego atomu<sup>6</sup>. Warstwa grafenu jest niezmiernie cienka, więc zazwyczaj nanosi się go na inne materiały, któ-

<sup>3</sup> H.W. Kroto, et al „ $C_{60}$ : Buckminsterfullerene”. Nature, 1985, 318 (6042), pp. 162-163.

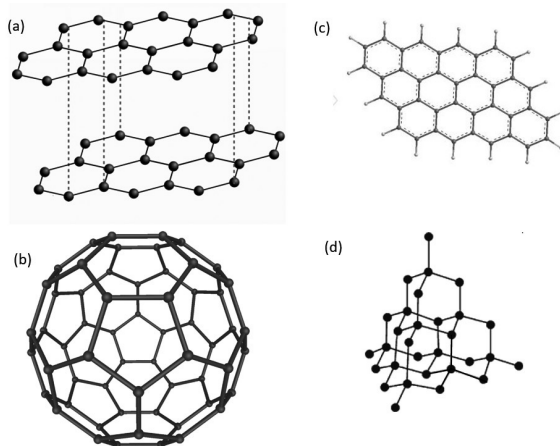
<sup>4</sup> S. Goodarzi, et al, “Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend”, Materials Today, 2017, pp. 460-480.

<sup>5</sup> J. Nelson, “Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells”, 2011, Materials Today, 14 (10), pp. 462-470,

<sup>6</sup> Novoselov, K. S et al, . “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. Science, 2004, 306 (5696) pp. 666–669.

rym nadaje on niezwykle właściwości. To znakomity przewodnik ciepła – dziesięciokrotnie lepszy od srebra. Podobnie jak grafit jest również bardzo dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego. W porównaniu ze stalą ten nowy materiał ma od 5-6 razy mniejszą gęstość, jest dwukrotnie twardszy, 13-krotnie bardziej elastyczny i 100-krotnie bardziej wytrzymały na rozciąganie. Jego wiązania atomowe są tak ściśle, że przy pewnej modyfikacji może służyć jako filtr do uzdatniania słonej wody<sup>7</sup>. Obecnie to bardzo drogi materiał, ale ze względu na swoje doskonałe właściwości z pewnością zastąpi w przyszłości krzem w urządzeniach elektronicznych.

Teraz dochodzimy do głównego tematu, którym jest diament. Diament zbudowany jest z atomów tworzących regularną sieć przestrzenną o kształcie czworoscianu foremnego (tetraedru), w której każdy atom łączy się z czterema innymi atomami węgla. Równomiernie rozłożone, krótkie, a zarazem mocne wiązania kowalencyjne wpływają na bardzo dużą twardość tej odmiany alotropowej (w skali Mohsa twardość diamentu wynosi 10)<sup>8</sup>.



Rys. 1. Odmiany alotropowe węgla: (a) grafit, (b) fulleren, (c) grafen, (d) diament<sup>9</sup>

W zakresie widzialnym diament jest przezroczysty. Ta transparentność sięga tak naprawdę od światła ultrafioletowego (długość fali od 225 nm) do dalekiej podczerwieni (długość fali ponad 20  $\mu\text{m}$ ). Własności fizyczne diamentów to m.in. gęstość wynosząca 3,53 g/cm<sup>3</sup>, współczynnik załamania światła  $n = 2,41$  (dla długości fali światła 532 nm), przerwa energetyczna – 5,4 eV, co powoduje, że jest dobrym izolatorem elektrycznym (chyba, że jest domieszkowany borem, co zmienia jego własności elektryczne), współczynnik przewodnictwa cieplnego =  $2 \cdot 10^3$  W/mK (bardzo dobrze odprowadza ciepło), wytrzymałość na ściskanie wynosi 110 GPa, a wytrzymałość na rozciąganie 2,2 GPa. Jest odporny chemicznie na rozpuszczalniki, kwasy i zasady.

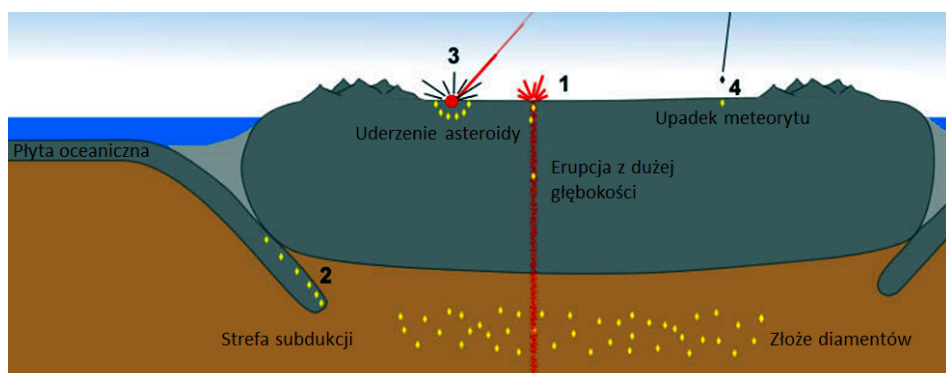
<sup>7</sup> <https://www.graphene-info.com/graphene-water-treatment>.

<sup>8</sup> <https://geology.com/minerals/mohs-hardness-scale.shtml>

<sup>9</sup> [https://pl.wikipedia.org/wiki/W%C4%99giel\\_\(pierwiastek\)](https://pl.wikipedia.org/wiki/W%C4%99giel_(pierwiastek))

## Powstawanie diamentów

Naturalnie diamenty występują bardzo rzadko na powierzchni naszej planety. Węgiel, aby mógł zamienić się w diament (skryształizować), potrzebuje odpowiednio wysokiego ciśnienia około 5 GPa, (dla porównania ciśnienie atmosferyczne jest 50 000 razy mniejsze) oraz wysokiej temperatury (1000–1600°C). Takie warunki występują w płaszczu Ziemi na głębokości 150–200 km. Czyli muszą istnieć jakieś procesy, które powodują wydostanie się diamentów na powierzchnię planety. Diamenty powstałe w skorupie ziemskiej mogą zostać wyrzucone na powierzchnię Ziemi przez erupcję wulkaniczną (1). Druga metoda to tak zwana subdukcja, czyli proces wpychania jednej płyty litosferycznej pod drugą (np. oceaniczną pod kontynentalną) (2). Diamenty mogły powstać również w wyniku uderzenia asteroidy w powierzchnię Ziemi, co spowodowało krystalizację węgla w glebie (3) lub mogły już być przyniesione z kosmosu przez meteoryt (4).



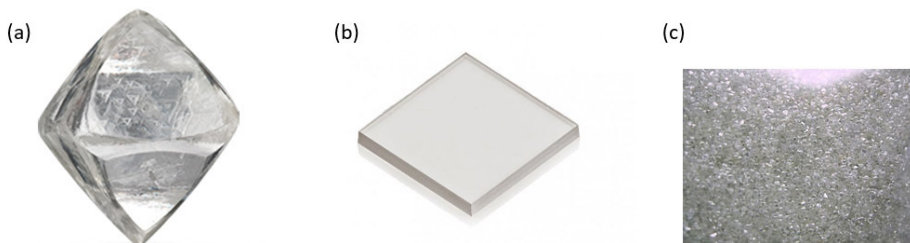
Rys. 2. Metody, dzięki którym diamenty znajdują się na powierzchni planety<sup>10</sup>

Z powodu trudności w wydobywaniu diamentów i ich ciągłego zapotrzebowania w branży przemysłowej i jubilerskiej naukowcy starali się znaleźć metody tworzenia sztucznych diamentów. Pierwszy raz otrzymano syntetyczne diamenty w 1954 roku w laboratorium firmy General Electric. Zastosowana metoda była bardzo podobna do sposobu, w jaki diamenty powstają w naturze w płaszczu Ziemi. Metoda ta nosi nazwę HPHT (ang. *High Pressure High Temperature*), czyli wysokie ciśnienie i wysoka temperatura. Prace nad zbudowaniem maszyny, która wytrzyma ciśnienia rzędu 10 GPa i temperaturę 1600°C trwały 4 lata. Udało się otrzymać diament, w którym nastąpiła pełna krystalizacja, czyli zamiana węgla w diament. Bardzo podobne prace prowadzili także w owym czasie naukowcy z ZSRR, lecz nie udało im się to do końca i otrzymywali oni tzw. czarne diamenty, czyli takie, w których nie do końca została przeprowadzona krystalizacja. Dzięki metodzie HPHT udaje się produkować próbki monokrystaliczne o objętości kilku milimetrów sześciennych. To wydarzenie zrewolucjonizowało przemysł diamentowy i uniezależniło branżę diamentów od tradycyjnego

<sup>10</sup> <https://geology.com/articles/diamonds-from-coal/>.

wydobycia. Drugą stosowaną metodą jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD (ang. *Chemical Vapour Deposition*). Ta metoda polega na wprowadzeniu do komory reakcyjnej prekursorów  $H_2$ ,  $CH_4$  oraz dostarczeniu energii w formie mikrofal (moc rzędu kW). Powoduje to powstawianie plazmy, która to rozkłada prekursory na pojedyncze składniki, a one osiadają na specjalnie przygotowanym podłożu. W ten sposób nakładane są kolejne warstwy diamentu. Dzięki temu, w większości przypadków, dostajemy próbki polikrystaliczne. Niestety proces ten jest bardzo powolny, gdy chcemy otrzymać grube próbki diamentowe.

Ostatnią metodą, dzięki której otrzymujemy diamenty, a tak naprawdę mikrodiamenty, jest metoda detonacyjna. Polega ona na wywołaniu eksplozji w silnym materiale wybuchowym zawierającym dodatek związków  $C_aH_bN_cO_d$  z niedostatkim tlenu. Ciśnienie i temperatura niesione razem z falą uderzeniową powstającą w eksplozji przekraczają 10 GPa i 3000°C. Węgiel w tym procesie przechodzi w diament (ok. 75%) w postaci kryształitów o wielkościach od 4 nm w górę. Ta metoda ma szczególne zastosowanie w przemyśle. Tak powstałe mikrodiamenty stosuje się najczęściej w materiałach ściernych (tarcza szlifierska, piły diamentowe).



Rys. 3. Zdjęcie (a) naturalnego diamentu, (b) syntetycznego otrzymanego techniką HPHT, (c) proszku diamentowego otrzymanego techniką detonacyjną

### Klasyfikacja diamentów

Diamenty, które mają zostać wykorzystane w branży jubilerskiej, muszą zostać scharakteryzowane (oszlifowany diament nazywa się brylantem). W tym celu stosuje się regułę 4C. Jest to skrót od 4 słów w języku angielskim zaczynających się na literę C: *carat* (masa w karatach), *cut* (cięcie, szlif), *color* (kolor) i *clarity* (przejrzystość, klarowność). Każdy sprzedawany przez jubilera diament powinien być opatrzony etykietą (certyfikatem), na której znajduje się jego masa, a także pozostałe parametry wg oceny eksperta.

Zacznijmy od masy, która podawana jest w jednostkach nazywanych **karatami**, oznaczanych symbolem ct. Nazwa „karat” pochodzi od nazwy drzewa szarańczyn strąkowy (łac. *ceratonia siliqua*), którego nasiona – nazywane chlebem świętojańskim – mają po wysuszeniu jednakową masę ok 0,2 g, stąd jeden karat odpowiada 0,2 grama. Karat można podzielić jeszcze na 100 punktów. Największy diament *Cullinan*, znaleziony w RPA, miał masę 3106 ct (621 g). Wykonano

z niego 105 brylantów, z czego największy *Cullinan I* miał 530 ct i zdobi teraz brytyjskie berło królewskie.



**GIA NATURAL DIAMOND DOSSIER®**  
 March 25, 2019  
 GIA Report Number ..... 2326328623  
 Shape and Cutting Style ..... Round Brilliant  
 Measurements ..... 5.10 - 5.12 x 3.15 mm

**GRADING RESULTS**  
 Carat Weight ..... 0.50 carat  
 Color Grade ..... G  
 Clarity Grade ..... VS2  
 Cut Grade ..... Excellent

**ADDITIONAL GRADING INFORMATION**  
 Polish ..... Excellent  
 Symmetry ..... Excellent  
 Fluorescence ..... None  
 Clarity Characteristics ..... Cloud, Feather  
 Inscription(s): GIA 2326328623

**GIA REPORT**  
 2326328623  
 Verify this report at GIA.edu

**PROPORTIONS**

Profile to actual proportions

**GRADING SCALES**

GIA COLOR SCALE	GIA CLARITY SCALE	GIA CUT SCALE
D	FLAWLESS	EXCELLENT
E	INTERNALLY FLAWLESS	
F	VVS <sub>1</sub>	VERY GOOD
G		
H	VS <sub>1</sub>	GOOD
I		
J	VS <sub>2</sub>	FAIR
K		
L	SI <sub>1</sub>	POOR
M		
N	SI <sub>2</sub>	
O		
P		
Q		
R		
S		
T		
U		
V		
W		
X		
Y		
Z		

The results documented in this report refer only to the diamond described, and were obtained using the techniques and equipment available to GIA at the time of examination. This report is not a guarantee or valuation. For additional information and important limitations and disclaimers, please see GIA.edu/terms or call +1 800 421 7250 or +1 760 680 4500. ©2017 Gemological Institute of America, Inc.



reportcheck.gia.edu



GIA.edu

Rys. 4. Przykładowy certyfikat diamentu<sup>11</sup>



Rys. 5. Różne typy szlifów diamentów<sup>12</sup>

Rys. 6. Zwieńczenie brytyjskiego berła królewskiego z widocznym brylantem<sup>13</sup>

**Cut** (rodzaj szlif). Ma bardzo istotny wpływ na jakość diamentu. Najbardziej popularny jest szlif brylantowy (okrągły, około 75 % wszystkich szlifów). Poza nim jest wiele innych. Wybrane szlify zostały przedstawione na rysunku 5.

<sup>11</sup> <https://www.i-diamants.com/en/diamond-certificates-gia-igi-hrd.html,00026>

<sup>12</sup> <https://blog.michelson.pl/2015/08/01/typy-szlifow-diamentow/>

<sup>13</sup> <http://www.spbursztyn.slcd.pl/comenius/klejnoty.pdf>

Tylko idealny szlif gwarantuje wydobycie ukrytego piękna z kamienia i idealne odbijanie światła od faset. Ocena wykończenia i proporcji szlifów obejmuje następującą skalę:

- **Excellent** – doskonała,
- **Very Good** – bardzo dobra,
- **Good** – dobra,
- **Fair** – zadowalająca,
- **Poor** – słaba.

Według Amerykańskiej skali GIA (*Gemological Institute of America*), najczęściej używanej w Europie, skala barw diamentów oznaczana jest literami od D (najczystsze) do Z (intensywnie zabarwione), w następujący sposób:

- D, E, F – bezbarwne,
- G, H, I, J – bliskie bezbarwnych,
- K, L, M – lekko żółte,
- N, O, P, Q, R – jasne żółte,
- S, T, U, V, W, X, Y, Z – żółte.



Rys. 7. Wybrane kolory według klasyfikacji GIA<sup>14</sup>

**Clarity** (przejrzystość). Ocenę czystości diamentu wykonuje się przez obserwację za pomocą oka, używając przy tym lupy o min. 10-krotnym powiększeniu. Większość diamentów posiada znamiona wewnętrzne, tzw. inkluzje (bezpostaciowe wrostki) oraz znamiona zewnętrzne, tzw. skazy. Na podstawie ich zagęszczenia, rozmieszczenia oraz wielkości, określa się stopień czystości:

**LC/FL** – (Loup Clean, Free of Inclusions/Flawless) najczystszy diament, wolny od inkluzji oraz skaz,

**VVS1, VVS2** – (Very, Very Small Inclusions) bardzo, bardzo małe zanieczyszczenia (inkluzje), widoczne tylko pod mikroskopem przy bardzo dokładnym badaniu. Niemal niewidoczne przez lupę o 10-krotnym powiększeniu,

**VS1, VS2** – (Very Small Inclusions) bardzo małe zanieczyszczenia widoczne tylko przez lupę w tafli i podstawie diamentu,

**SI** – (Small Inclusions) nieznaczne inkluzje widoczne tylko przez lupę przy 10-krotnym powiększeniu, jednak gołym okiem są niedostrzegalne,

**P1, P2, P3** – (1st, 2st, 3st Pique) są to kamienie najniższej klasy. Zanieczyszczenia są widoczne gołym okiem. Stopniowanie od 1 do 3 oznacza, że przy 1 inkluzje są widoczne gołym okiem, ale trudne do rozpoznania, natomiast przy 3 są widoczne gołym okiem oraz pokrywają ponad 50 % kamienia.

<sup>14</sup> <https://www.gia.edu/diamond>

Poniżej przedstawione są ogólne zastosowania diamentów w różnych dziedzinach naszego życia.

- W jubilerstwie do wyrobu biżuterii.
- Do produkcji materiałów ściernych, narzędzi tnących i skrawających, takich jak koronki diamentowe na końcówki wiertel, w tym też wiertła dentystyczne.
- Narzędzia do cięcia szkła (diamentem nacina się podziałki na najdokładniejszych przyrządach optycznych i siatki dyfrakcyjne spektrometrów).
- Diamentowe ostrza wykorzystywane w narzędziach chirurgicznych, takich jak diamentowy skalpel.
- Noże diamentowe służące do wygładzania tarcz ściernych, ostrzenia przyrządów skrawających i obrabiania powierzchni z dokładnością do pół mikrometra.
- Proszki i pasty ścierne wykorzystywane do szlifowania i polerowania nawet najtwardszych materiałów (diament szlifuje się diamentem). Około 80% wszystkich diamentów przemysłowych wykorzystuje się w stanie rozdrobnionym (jako proszek).
- Do wyrobu specjalistycznych urządzeń, takich jak końcówki do twardościomierzy, w instrumentach naukowych i precyzyjnych instrumentach pomiarowych.
- Jako materiał na półprzewodnik. Odpowiednio domieszkowany diament wykazuje własności półprzewodnikowe. Układy scalone na diamencie mogą pracować w wysokich temperaturach, jednocześnie tranzystor diamentowy ma wyższe napięcie przebicia i pracuje szybciej niż jego odpowiedniki krzemowe.

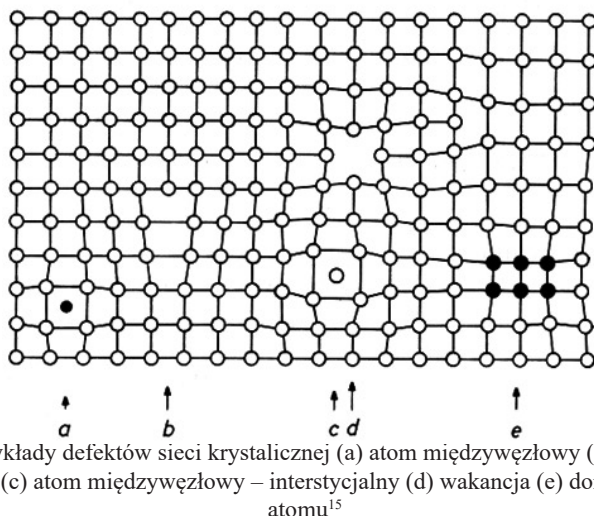
Diamenty wykorzystywane dla celów jubilerskich to ok. 20% wydobywanych. Reszta to diamenty przemysłowe.

### **Defekty występujące w kryształach**

W naturze nigdy nie występują kryształy idealne. Kryształy naturalne zawierają różne defekty, które powodują pewne zniekształcenie sieci krystalicznej i są ośrodkami nagromadzenia energii (odkształcenia) wynikającej stąd, że każdy defekt powoduje przesunięcie atomów z ich położeń równowagi. Wpływ defektów sieci na własności kryształów jest bardzo istotny. Niedoskonałości te możemy podzielić na kilka kategorii:

- punktowe (wakancja – wolne miejsca w sieci krystalicznej, mogą to być także atomy międzywęzłowe),
- liniowe (m.in. krawędziowe, które powstają poprzez wprowadzenie dodatkowej płaszczyzny między nieco rozsunięte płaszczyzny sieciowe, oraz śrubowe, powstające w wyniku przesunięcia płaszczyzn atomowych),
- powierzchniowe (tzw. granice międzyziarnowe – to wąska strefa materiału, gdzie atomy ułożone są w sposób chaotyczny),
- przestrzenne (szczeliny i pory).





Rys. 8. Przykłady defektów sieci krystalicznej (a) atom międzywęzłowy (b) dyslokacja krawędziowa (c) atom międzywęzłowy – interstycjalny (d) wakancja (e) domieszka innego atomu<sup>15</sup>

Tak np. wakancje ułatwiają dyfuzję atomów, a wiadomo, że dyfuzja jest podstawą prawie wszystkich procesów i przemian zachodzących w materiałach. Z kolei defekty liniowe (dyslokacje) ułatwiają odkształcanie metali i bez nich przeróbka plastyczna niektórych materiałów byłaby niemożliwa. Bardzo ważne są także granice międzyziarnowe jako defekty powierzchniowe, które mogą być czynnikiem wzmacniającym materiał.

Idealny diament powinien składać się tylko z atomów węgla  $^{12}\text{C}$ . Szczegółowe badania pokazują, że sztucznie wytworzone diamenty są bardziej zbliżone do ideału niż naturalne, a ich struktura jest niemal perfekcyjna. Wynika to z tego, że natura nie jest idealna, a całe jej piękno kryje się w defektach. Naturalnie w każdym diamencie występuje jeszcze izotop węgla (taka sama liczba protonów, inna neutronów) o liczbie masowej 13. Prócz tego występuje także azot  $^{14}\text{N}$ , który zastępuje węgiel. W przypadku diamentów wyprodukowanych syntetycznie możemy zawartość domieszek kontrolować (zmniejszać lub zwiększać). Z tego względu możemy podzielić diamenty na:

- Typ Ia – stanowi 98% całkowitego wydobywania. Zawiera znaczne ilości azotu 14 (około 0,1%).
- Typ Ib – stanowi 1% całkowitego wydobywania. Zawiera do 0,01% azotu. Do tej grupy należą prawie wszystkie diamenty syntetyczne.
- Typ IIa – prawie nie zawiera azotu. Rzadko występuje w przyrodzie.
- Typ IIb – zawiera domieszkę boru – posiada błękitną barwę.

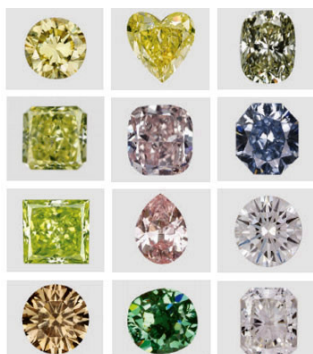
### Centra barwne w diamentach

Najpopularniejszym defektem w diamencie jest centrum barwne. Jest to defekt w sieci krystalicznej zdolny do absorpcji i emisji światła. W większości polega na zastąpieniu atomu węgla atomem innego pierwiastka w różnych konfiguracjach.

<sup>15</sup> [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/index.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html)

Obecnie znanych jest ponad 500 różnych typów centrów barwnych w diamentach. Na rysunku 9 przedstawione są zdjęcia diamentów zawierające różne centra barwne. Idąc od lewej górnej strony wierszami, mamy następujące:

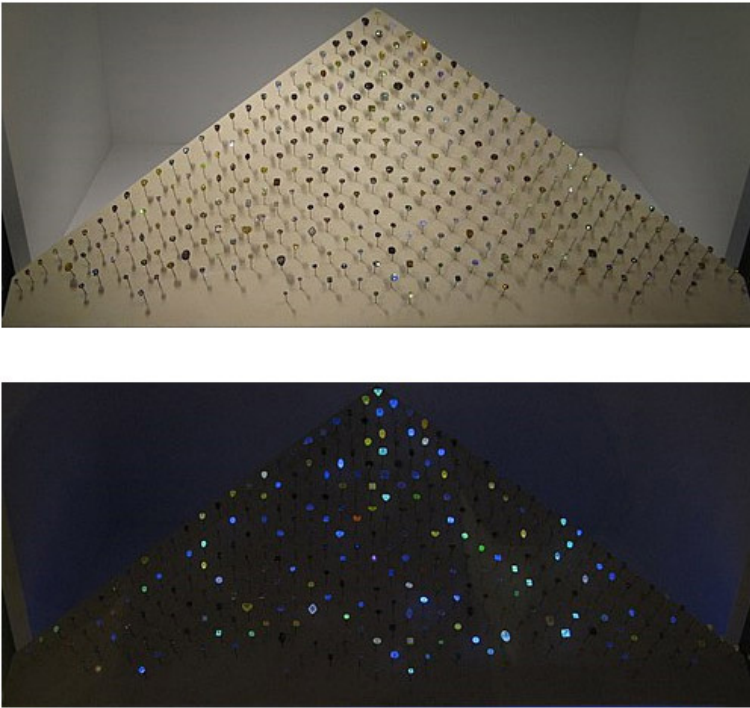
- **N3** – składa się on z 3 atomów azotu i wakancji między nimi (azot nadaje mu żółty kolor),
- **C** – jest to pojedynczy atom azotu otoczony węglem (azot nadaje mu żółty kolor),
- **H-rich** – zawiera dużą ilość wodoru (może dawać żółty lub fioletowy kolor w zależności od koncentracji),
- **H4** – mamy tu 4 atomy azotu i dwie wakancje połączone ze sobą (azot nadaje kolor żółty),
- **NV0** – połączenie azotu i wakancji bez wolnych elektronów (kolor różowy),
- **BV-** – duża zawartość boru połączonego z wakancją (niebieski kolor),
- **H3** – dwa atomy azotu połączone z wakancją (od żółtego po jasnozielony),
- **NV-** – połączenie azotu i wakancji z wolnym elektronem (kolor różowy) – zostanie omówiony szerzej.,
- **A** – dwa atomy azotu połączone ze sobą (brak koloru),
- **V** – wakancje połączone w klastry w strukturze diamentu (różne odcienie w zależności od liczby wakancji),
- **GR1** – pojedyncza wakancja o ładunku elektrycznym 0 (zielony odcień),
- **B** – składa się z 4 atomów i jednej wakancji (brak koloru).



Rys. 9. Zdjęcia diamentów z różnymi centrami barwnymi<sup>16</sup>

Każda konfiguracja domieszkowanego pierwiastka i wakancji może tworzyć różnego rodzaju zabarwienia diamentu. Bardzo interesującym dziełem sztuki wykorzystującym centra barwne w diamentach jest *Aurora Piramida Nadziei* – kolekcja 296 naturalnych diamentów w szerokiej gamie kolorów znajdująca się w Muzeum Historii Naturalnej w Londynie. Na rysunku 10 możemy zobaczyć, jak kolekcja wygląda w świetle białym (górne zdjęcie) oraz jej fluorescencję pod wpływem światła ultrafioletowego.

<sup>16</sup> <https://www.withclarity.com/blog/2019/09/25/diamond-types-guide/>



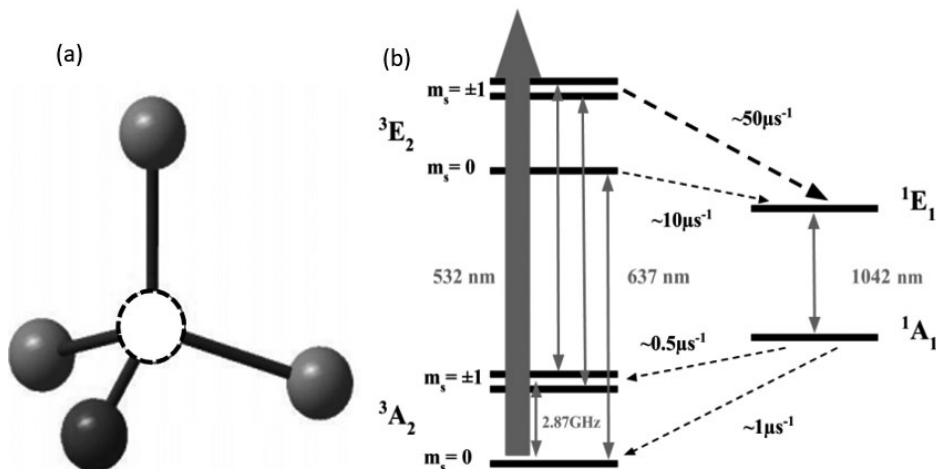
Rys. 10. *Aurora Piramida Nadziei*. Na górze widoczna w świetle białym, na dole fluorescencja pod wpływem światła ultrafioletowego<sup>17</sup>

### Centrum barwne azot-wakancja

Centrum barwne azot-wakancja (NV) w diamencie składa się z azotu (najczęściej izotopu  $^{14}\text{N}$  (99,634% naturalnego składu), rzadziej  $^{15}\text{N}$  (0,366%)), w którego najbliższym sąsiedztwie znajduje się wakancja V. Atom azotu  $^{14}\text{N}$  posiada pięć elektronów walencyjnych. Trzy z nich związane są z atomami węgla znajdującymi się wokół niego. Pozostałe dwa skierowane są do wakancji. Układ taki nazywany jest neutralnym centrum barwnym  $\text{NV}^0$ . Centrum  $\text{NV}^0$  wydaje się obiecującym kandydatem do zastosowań w systemach informacji kwantowej ze względu na swój paramagnetyzm (spin  $S = 1/2$ ), lecz jest jeszcze stosunkowo słabo zbadany. Jeśli do wakancji przyłączony zostanie kolejny elektron, to ten defekt zamienia się na centrum barwne  $\text{NV}^-$ , którym będziemy się głównie zajmować. Rzadziej występuje sytuacja, gdy są tylko cztery elektrony i mamy wtedy centrum barwne  $\text{NV}^+$ .

<sup>17</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Aurora\\_Pyramid\\_of\\_Hope](https://en.wikipedia.org/wiki/Aurora_Pyramid_of_Hope)

Ponieważ defekt  $NV^-$  w diamencie słabo oddziałuje z siecią krystaliczną nawet w temperaturze pokojowej, to może być traktowany jako „sztuczny atom” uwięziony w sieci krystalicznej. Centrum barwne  $NV^-$  posiada symetrię  $C_{3v}$ .

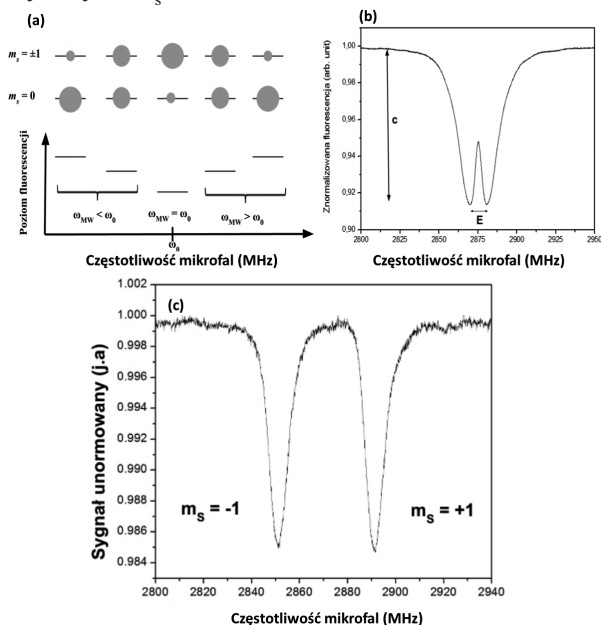


Rys. 11. (a) Budowa komórki elementarnej centrum barwnego  $NV^-$ . Czarna kulka oznacza azot, kulka oznaczona przerywaną linią oznacza wakancję, a szara węgiel. (b) Schemat poziomów elektronowych centrum. Linie ciągłe oznaczają przejścia promienne, a linie przerywane przejścia bezpromienne. Grubsza linia przerywana oznacza większe prawdopodobieństwo przejścia. Wartości liczbowe przy liniach przerywanych przedstawiają typowe raty relaksacji

Centrum barwne  $NV^-$  ma spin  $S = 1$ , a zatem posiada poziomy elektronowe trypletowe i singletowe. Poziomy podstawowy (rys. 4b) jest trypletem. W zerowym polu magnetycznym jest on rozszczepiony o 2,87 GHz pod wpływem oddziaływania spin-spin na podpoziom  $m_s = 0$  i dwa podpoziomy  $m_s = \pm 1$ . Stan wzbudzony centrum  $NV^-$  także jest trypletem. Oznaczony jest  $^3E_2$  i podobnie jak stan podstawowy jest rozszczepiony o wartość 1,42 GHz. Przejście pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym dla trypletu ma energię 1,945 eV, co odpowiada długości fali 637 nm. Przejście to odbywa się bez udziału fononów i nazywane jest przejściem zerofononowym (*ZPL – Zero-Phonon Line*). Stan singletowy składa się także ze stanu podstawowego  $^1A_1$  i wzbudzonego  $^1E_1$ . Przejście  $^1E_1 \rightarrow ^1A_1$  ma linię zerofononową o energii 1,19 eV (1042 nm). Wzbudzenie optyczne centrum  $NV^-$  jest możliwe dzięki istnieniu licznych poziomów oscylacyjnych (fononowych). Poziomy te są wzbudzane zielonym światłem a następnie szybko bezpromieniście kaskadują do stanu  $^3E_2$ , skąd relaksują do stanu podstawowego  $^3A_2$ , zarówno przez przejścia bezpośrednie, jak i przez przejścia międzysystemowe (za pośrednictwem stanów singletowych). Przez takie pompowanie optyczne z konwersją międzysystemową w układzie wytwarzana jest polaryzacja spinowa mogąca osiągnąć nawet 80%. Konwersja pomiędzy trypletem a singletem odbywa się niepromieniście (tzw. nieradiacyjne przejścia międzysystemowe *ISC – ang. Intersystem Crossing*), co przedstawione jest na rysunku 11b za pomocą przerywanych strzałek. Przejścia z trypletowego stanu wzbudzonego  $^3E_2$  do sin-

gletu  ${}^1E_1$  odbywają się z większym prawdopodobieństwem ze stanów  $m_s = \pm 1$  niż z  $m_s = 0$ . Ze stanu  ${}^1E_1$  następuje bardzo szybkie przejście do stanu  ${}^1A_1$  (głównie promieniste, choć także możliwe jest niepromieniste). Następnie z dolnego stanu singletowego  ${}^1A_1$  do trypletowego stanu podstawowego  ${}^3A_2$  następuje niepromieniste przerzucenie populacji.

Dla centrów barwnych  $NV^-$  wykorzystywana jest podstawowa metoda badawcza nazwana optycznie wykrywanym rezonansem magnetycznym (*ODMR* – *ang. Optically Detected Magnetic Resonance*). Polega ona na obserwacji zmiany natężenia fluorescencji próbki wzbudzonej zielonym laserem podczas skanowania częstości pola mikrofalowego wokół rezonansu magnetycznego. Gdy centrum azot-wakancja zostanie wzbudzone ze stanu  $m_s = 0$  poziomu podstawowego  ${}^3A_2$ , to fluorescencja będzie silniejsza niż w przypadku wzbudzenia stanów  $m_s = \pm 1$   ${}^3A_2$  (rys. 5a) (spowodowane jest to dostępnością innego kanału deekscytacji). Po wytworzeniu polaryzacji spinowej stanu podstawowego możliwa jest obserwacja przejść pomiędzy podpoziomami stanu podstawowego o różnych liczbach magnetycznych  $m_s$ .

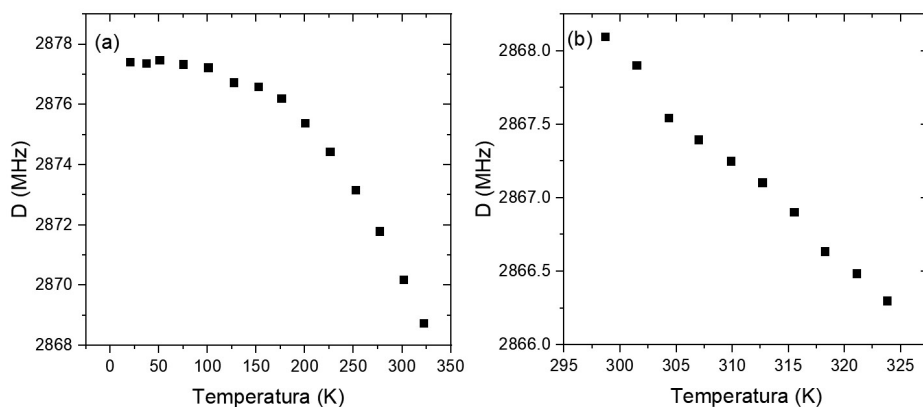


Rys. 12. (a) Rysunek schematycznie przedstawia populacje stanów  $m_s = 0$  i  $m_s = \pm 1$  oraz związane z nimi natężenie fluorescencji w funkcji częstotliwości mikrofal  $\omega_{MW}$  względem rezonansu  $\omega_0$ .

Rozmiar szarej kropki symbolizuje populację danego stanu (założono tutaj, że pole mikrofalowe ma formę impulsu i może wywołać inwersję populacji stanów  $m_s$ , tzw. impuls  $\pi$ ). (b) Przykładowe widmo ODMR dla próbki diamentowej  $NV^-$  zarejestrowane w temperaturze 77 K, w zerowym polu magnetycznym, (c) oznacza głębokość rezonansu, E – wartość rozszczepienia zeropolowego). (c) Widmo ODMR w niezerowym polu magnetycznym. Widoczne jest rozszczepienie rezonansów magnetycznych

Na rysunku 12b widoczne jest widmo rezonansu ODMR dla centrum barwnego azot-wakancja w zerowym polu magnetycznym. Względna głębokość rezonansu (wyrażona w procentach) oznaczona jest literą  $c$  i nazwana jest kontrastem. Typowy kontrast dla zespołów centrów barwnych wynosi od kilku do kilkunastu procent dla zerowego pola magnetycznego, a dla pojedynczych centrów dochodzi maksymalnie do 40%.

W zerowym polu magnetycznym mamy rozszczepienie między stanami spinowymi równe 2,87 GHz. Stany  $m_s = \pm 1$  są rozszczepione w zerowym polu magnetycznym z powodu występowania naprężenia sieci  $E$ . W niezerowym polu magnetycznym stany  $m_s = \pm 1$  rozszczepiają się 5,6 MHz/G. Dzięki takiej analizie widm jesteśmy w stanie nie tylko określić wielkość przyłożonego pola magnetycznego, ale także podać jego dokładny kierunek. Pozwala to na magnetyczne mapowanie (wykreślanie rozkładu pola magnetycznego) danej powierzchni za pomocą centrum barwnego azot-wakancja. Na rysunku 12c widoczne jest widmo ODMR w niezerowym polu magnetycznym. Na podstawie różnicy położenia środków rezonansów możemy policzyć wartość pola magnetycznego przyłożonego do układu. Dla tych pomiarów wartość pola wynosiła 7 G.

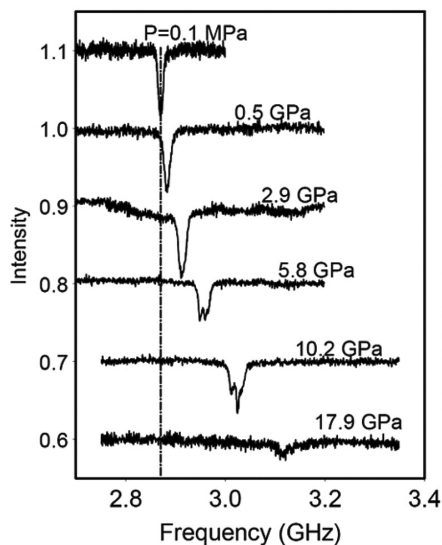


Rys. 13. Zależność położenia rezonansu ODMR dla temperatury (a) w zakresie od 10 K do 320 K, (b) wokół temperatury pokojowej

Położenie rezonansu ODMR w zerowym polu magnetycznym pochodzącego od centrum barwnego azot-wakancja ( $D$ ) w diamencie zależy od temperatury. Efekt powstaje z powodu rozszerzalności cieplnej oraz oddziaływania elektronów z fononami, ale jego dokładny mechanizm nie jest jeszcze w pełni wyjaśniony. Na rysunku 13 przedstawione zostały wyniki pomiarów położenia rezonansu w zerowym polu magnetycznym w zależności od temperatury. Dla temperatur poniżej 80 K przesunięcie jest praktycznie niemierzalne (Rys. 13a). Powyżej 80 K widoczne jest przesunięcie rezonansu ku niższym częstotliwościom, coraz większe ze wzrostem temperatury. Ilustruje to przejście od dominacji oddziaływania spin-spin do przypadku zdominowanego przez oddziaływanie fononowe. Dla dostatecznie małego zakresu temperatur zmiana ta może być w przybliżeniu

traktowana jako liniowa. Dzięki temu centrum barwne  $NV^-$  może być miernikiem temperatury, nawet w organizmach żywych w temperaturze bliskiej pokojowej. W temperaturze bliskiej pokojowej przesunięcie to wynosi około  $-74$  kHz/K (Rys. 13b). Gdy umieścimy w badanym materiale większą liczbę nanodiamentów z centrami barwnymi azot-wakancja, to mierząc sygnały z różnych miejsc próbki, można także mierzyć gradient temperatury.

Centrum barwne azot-wakancja może także służyć jako miernik ciśnienia wywieranego na badany układ. Także za pomocą widma ODMR można mierzyć wartość wywieranego ciśnienia. Na rysunku 14 przedstawione są przykładowe wyniki na podstawie referencji<sup>2</sup>. Przesunięcie położenia rezonansu w zerowym polu magnetycznym ( $D$ ) wynosi  $14,58$  MHz/GPa. Oznacza to, że obserwując zmianę położenia rezonansu, odczytujemy wartość ciśnienia wywieranego na próbkę. Metoda ta może służyć jako alternatywa do stosowanych pomiarów wytrzymałościowych materiałów przemysłowych.

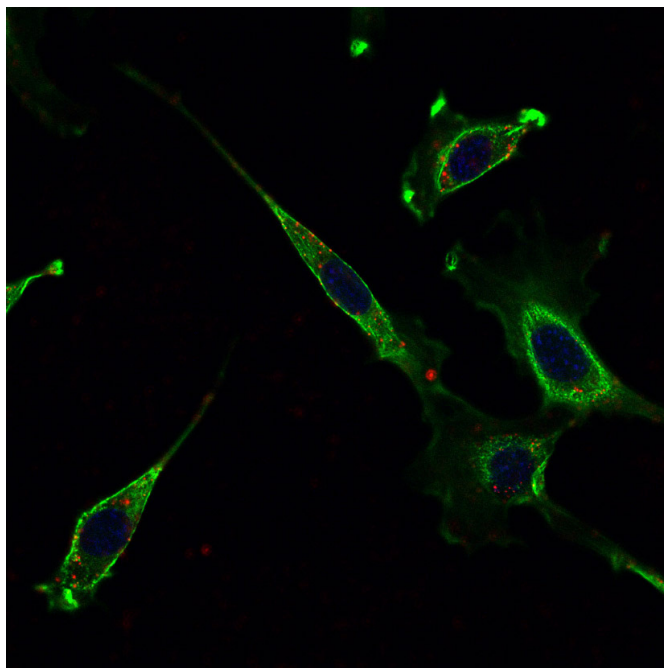


Rys. 14. Przykładowe widma ODMR w quasihydrostatycznym ośrodku ciśnieniowym NaCl. Linia przerywana wskazuje położenie rezonansu przy ciśnieniu atmosferycznym (Intensity – unormowany poziom fluorescencji, Frequency – częstotliwość mikrofal)<sup>18</sup>

Ponieważ nanodiament zawierający centrum barwne azot-wakancja składa się z węgla i azotu, nadaje się jako idealne medium do badań biologicznych. Taki nanodiament możemy umieścić w komórce biologicznej i wykorzystując możliwości centrów barwnych, badać jej własności. Najczęściej wykorzystuje się je do bioobrazowania. Na rysunku 15 przedstawione jest zdjęcie komórek biologicznych (wykonane za pomocą mikroskopu konfokalnego) z nanodiamentami

<sup>18</sup> Marcus W. Doherty, Viktor V. Struzhkin, David A. Simpson, Liam P. McGuinness, Yufei Meng, Alastair Stacey, Timothy J. Karle, Russell J. Hemley, Neil B. Manson, Lloyd C. L. Hollenberg, and Steven Prawer, “Electronic Properties and Metrology Applications of the Diamond  $NV^-$  Center under Pressure”, Phys. Rev. Lett. 112, 047601 (2014).

zawierającymi centra barwne azot-wakancja. Komórka została oświetlona zielonym laserem (stąd zielona poświata komórek), co spowodowało, że nanodiamenty zaczęły świecić na czerwono. Dzięki nim możemy badać zmiany temperatury w komórkach pod wpływem czynników chemicznych, stanów zapalnych, zmian nowotworowych itd., co pozwoliłoby na szybką diagnozę pacjenta.



Rys. 15. Zdjęcie komórek biologicznych (zielone) z nanodiamentami zawierającymi centra barwne azot-wakancja (czerwone punkty)<sup>19</sup>

## Zakończenie

Od wieków diamenty zachwycają nas swoim doskonałym pięknem i niezwykle ciekawymi właściwościami, pokazują nam, że oprócz oczywistych zastosowań, z którymi je kojarzymy, mają cały wachlarz tajemnic.

Badania wykonywane z wykorzystaniem nanodiamentów z centrami barwnymi azot-wakancja dają możliwość praktycznego zastosowania w wielu naukach i dziedzinach życia, takich jak biologia, medycyna czy fizyka. Zastosowanie ich w biomedycynie i biotechnologii pozwala na bioobrazowanie z zachowaniem wyraźnej i długotrwałej fluorescencji. Z tego powodu nanodiamenty z centrami barwnymi wyróżniają się nie tylko na tle innych nanocząsteczek. Ciągłe badania pozwalają na odkrywanie coraz to nowych zastosowań dla centrów barwnych w diamentach.

Chciałbym podziękować dr. Adamowi Wojciechowskiemu za wspólne dyskusje na temat tych jakże szlachetnych kamieni.

<sup>19</sup> Podziękowanie dla Armina Ebrahimi za udostępnienie zdjęcia.