

Е. В. СОБОЛЕВ, В. Н. КВАСНИЦА

О ПРИМЕСИ АЗОТА В УКРАИНСКИХ АЛМАЗАХ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 22 V 1972)

Еще в 1959 г. Кайзер и Бонд обнаружили в природных алмазах типа I значительное количество примесного азота (до 0,23%)⁽¹⁾. Ими же было установлено, что между поглощением в и.-к. (полосы 480; 1100; 1215; 1282 см⁻¹) и у.-ф. ($\lambda < 3300 \text{ \AA}$) области спектра, с одной стороны (система А), и содержанием азота — с другой, существует количественная корреляция. Коэффициенты полос 1282 см⁻¹ и 3065 \AA прямо пропорциональны концентрации азота в природных алмазах.

В настоящее время показано, что примесный азот в природных алмазах может находиться в различных состояниях. Известно уже более 10 центров различного строения^(2, 3), связанных с азотом. Установлено, что преимущественным состоянием азота в природном алмазе является непарамагнитная ассоциация двух замещающих атомов азота типа N₂, проявляющаяся поглощением полос группы А^(4, 5); содержание примеси в этой форме может доходить до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Для природных алмазов также характерны сегрегации атомов азота двух основных типов: а) N_s (100) — сегрегации в плоскости куба, связанные с экстрапрелексами типа «шипов» на лауэграммах и системой B₂ (1370 см⁻¹) в спектрах и.-к. поглощения, — содержание примеси в этой форме может доходить до 10^{20} см^{-3} ^(3, 6); б) N_s (111) — сегрегации в плоскости октаэдра, связанные с системой B₁ в и.-к. (1010; 1100; 1175; 1331 см⁻¹) и у.-ф. (2400—2250 \AA) спектрах поглощения с содержанием азота, доходящим до $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ^(2, 3). Следует также отметить менее характерный (в количественном отношении) для природных алмазов центр, образованный одиночным замещающим атомом азота. Примечателен он, однако, тем, что для бесцветных алмазов его содержание, будучи примерно на четыре порядка меньше, весьма точно следует за содержанием центров N₂, причем величина отношения зависит от месторождения⁽⁷⁾. Кроме собственно азотных центров, в природных алмазах проявляются также многочисленные комбинации азота с вакансиями. Такие центры ответственны за большое разнообразие спектров люминесценции алмаза. Так, хорошо известный центр голубой люминесценции алмаза (415 м μ N₃) является, по-видимому, комбинацией вакансии с тремя замещающими атомами азота (N₃V)^{*}, зеленой (H₃, H₄, S₂, S₃) и желтой (S₁) группами центров различного строения со структурными элементами NVN и NV и т. д. Ряд из них может образовываться как при росте кристалла, так и в последующих процессах (пластическая деформация, облучение с отжигом), некоторые (например, N₃V) — только при росте.

Нами установлено, что для кристаллов из различных месторождений соотношения между азотными центрами могут быть различными. Таковы, например, вариации отношения числа одиночных атомов азота и пар⁽⁷⁾; существенно (в статистическом плане) может меняться соотношение между парами и сложными ассоциациями и т. д. Несомненно, что подобные закономерности связаны с определенными вариациями условий образования. Представляло интерес изучение состояния примесного азота в сравнитель-

* Ранее^(8, 9) для этого центра рассматривалась модель в виде донорно-акцепторной пары N—Al.

по недавно обнаруженных мелких украинских алмазах ⁽¹⁰⁾, генезис которых пока неясен. Количественных данных по содержанию примесного азота для украинских алмазов в литературе нет.

В настоящем сообщении мы приводим результаты изучения спектров поглощения в у.-ф. и видимой области более 100 кристаллов украинских алмазов и для сравнения 40 мелких кристаллов алмаза из различных кимберлитовых тел Якутии. Исследованные образцы представляли собой прозрачные и полупрозрачные, бесцветные и слабоокрашенные в различный цвет кристаллы разных морфологических типов размером от 0,1 до 0,5 мм. Величина якутских алмазов несколько больше украинских (от 0,2 до 0,7 мм),

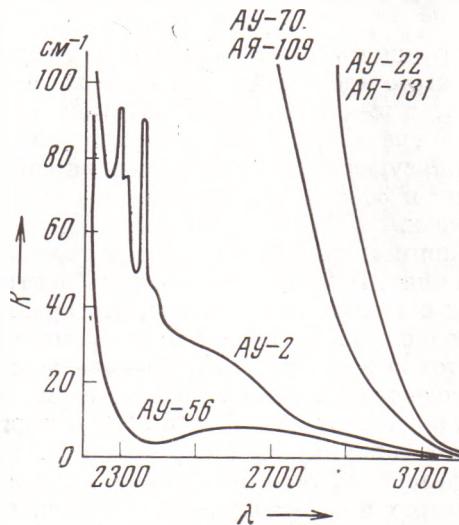


Рис. 1

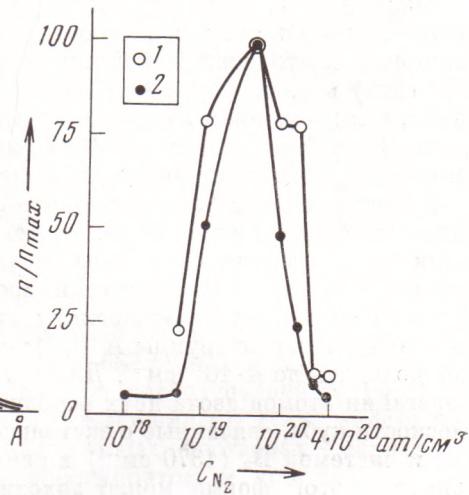


Рис. 2

Рис. 1. Типичные у.-ф. спектры поглощения алмазов. Я — якутские, У — украинские. АУ-56 — тип II, АУ-2 — промежуточный тип, остальные — тип I

Рис. 2. Кривые распределения алмазов по содержанию примеси азота в форме N_2 . 1 — якутские алмазы (40 образцов), 2 — украинские алмазы (100 образцов)

они же и более совершенны по форме и в большинстве представлены октаэдрическими кристаллами.

Спектры поглощения в у.-ф. области (от 3500 до 2100 Å) получены на однолучевой установке с непрерывной разверткой по спектру, собранной на базе монохроматора SPM-2. Коэффициенты поглощения для различных длин волн рассчитывались с точностью до постоянной величины, обусловленной потерями света на отражение и рассеяние; для аналитических целей использовалась разность коэффициентов для двух длин волн, — при таком способе учитывать эти потери нет необходимости. Для исследования спектров поглощения в видимой области был использован дифракционный спектрометр ДФС-12. Исследования проводились при комнатной температуре.

Полученные результаты показывают, что характер спектров поглощения в у.-ф. области (рис. 1) одинаков для украинских и якутских алмазов. Для подавляющего большинства бесцветных кристаллов поглощение начинается в области 3100 Å (система А). Концентрация центров N_2 , обусловливающих поглощение этого типа, определялась по соотношениям:

$$C_N = 11,6 \cdot 10^{18} (K_{3065} - K_{3300}),$$

$$C_N \sim 2,35 \cdot 10^{18} (K_{2900} + K_{3300}),$$

$$C_N \sim 2,3 \cdot 10^{17} (K_{2550} - K_{3300}).$$

На рис. 2 приведены кривые распределения алмазов по содержанию центров N_2 . Ранее одним из нас подобные кривые распределения строились для относительно больших образцов из трубки «Мир» (11). Видно, что содержание примесного азота в форме N_2 в исследованиях украинских и якутских алмазах лежит почти в одинаковых пределах $10^{18} - 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Среди украинских алмазов преобладают кристаллы с концентрацией азота $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, среди якутских также $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ («Удачная» и др.) и $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ («Мир» и др.). Какой-либо четкой корреляции между содержанием азотных пар в кристаллах и их морфологией установить не удалось; как правило, прослеживается лишь одна закономерность, неоднократно отмечавшаяся и в других работах (см., например, (12)) по алмазу: чем более прозрачный и совершенный по форме кристалл, тем выше в нем содержание центров N_2 . Причины этого явления до конца не ясны, однако есть ряд оснований предположить, что центры N_2 в природных (N в искусственных) алмазах могут играть роль «отравителя» для ростовых дислокаций.

В свете полученных результатов остановимся на данных Толанского и др. (13, 14), отмечавших повышенное содержание безазотных кристаллов (типа II) среди мелких алмазов из кимберлитовых трубок Южной Африки. Так, для мелких кристаллов из трубки «Премьер» соотношение между типами оказалось совершенно необычным (11 : 1 – 6,6 : 1), для других трубок («Финч» 1 : 19, «де Бирс» 1 : 7) также заметно выше обычной распространенности типа II. Следует отметить, однако, что применяемая авторами методика выделения кристаллов типа II не является количественной (просвечивание кристаллов светом 2537 Å с фотографической регистрацией пятна) и именно в силу этого может для мелких кристаллов приводить к парадоксальным результатам. Так, например, если для кристаллов с толщиной порядка миллиметров к типу II по этой методике будут отнесены алмазы с содержанием азота в форме $N_2 \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, то при толщине в 10 раз меньшей в тот же тип попадут кристаллы с содержанием $N_2 \leq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и т. д. С нашей точки зрения, результаты, опубликованные Толанским и др., позволяют лишь судить о существенных различиях в положении максимумов на кривых распределения алмазов по содержанию центров N_2 для различных кимберлитовых тел Южной Африки. Подобные же различия наблюдаются и для мелких алмазов из разных кимберлитовых трубок Якутии. Поэтому делать заключение о различиях между мелкими и крупными алмазами без получения количественных данных преждевременно. Укажем в этой связи, что проведенное нами количественное сравнение свойств алмазов из разных трубок Якутии не позволило обнаружить сколько-нибудь принципиальных размерных эффектов.

Интересно, что предварительный вывод о смещении максимума на кривых распределения алмазов по содержанию азота в форме N_2 можно сделать довольно быстро, определив содержание кристаллов с относительно яркой голубой люминесценцией. Дело в том, что центр N_2 при содержании $> 10^{20} \text{ см}^{-3}$ тушит голубую фотолюминесценцию алмазов (при $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ – практически полное тушение); при этом голубой цвет свечения переходит в слабо-розовый, яркость которого увеличивается с ростом числа центров N_3V . Так, очевидно, именно работа с кристаллами одного из месторождений с максимумом алмазов по азоту $< 10^{20} \text{ см}^{-3}$ позволила Раману (15) отнести голубую фотолюминесценцию к универсальным свойствам алмазов типа I; выделение Гомоном и др. (16) довольно большой группы совершенных нелюминесцирующих кристаллов среди алмазов из трубки «Мир» связано с значительным смещением максимума в область $> 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Наряду со смещением максимума здесь играет также роль и то обстоятельство, что уменьшение содержания азота в форме N_2 статистически (по крайней мере в кристаллах октаэдрического габитуса) связано с увеличением его содержания в более сложных ассоциациях, формирование которых происходит обычно одновременно с формированием центров голубой фотолюминесценции.

Исследование украинских алмазов на содержание азотных сегрегаций позволило в ряде кристаллов обнаружить довольно высокие концентрации центров $N_s(100)$, дающих интенсивные экстраполексы на лауэграммах (17). В этих же кристаллах отмечено высокое содержание центров N_3V ($K_{4152} \text{ Å} \sim 8 \text{ см}^{-1}$), обычно сопровождающих азотные сегрегации (18, 19). В этом отношении украинские алмазы также не выделяются среди алмазов других месторождений. Отметим, что концентрация центров N_2 для кристаллов с интенсивными экстраполексами сравнительно мала ($\sim 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), в то время для кристаллов с большим содержанием этой формы (до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) экстраполексы могут быть слабыми и практически незаметными, в соответствии с малой интенсивностью полос поглощения B_2 (4).

В одном из кристаллов с пониженным содержанием центров N_2 ($\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) отмечено повышенное содержание азота в форме $N_s(111)$ равное $\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; определенное по выражению $C_{N_s(111)} = 1,2 \cdot 10^{18} \cdot K_{2365}$ (3). Такие кристаллы относят к промежуточному типу и встречаются они среди алмазов различных месторождений (11).

Таким образом, в украинских алмазах уверенно регистрируется практически весь набор наиболее характерных для природных алмазов центров (N_2 , $N_s(100)$, $N_s(111)$, N_3V) *, образованных примесным азотом, при этом в весьма обычных концентрациях. По этим данным изученные нами украинские алмазы не представляют собой исключения среди природных алмазов, и совершенно очевидно, что условия их образования сходны с условиями образования природных алмазов вообще. Выяснение же определенных статистических особенностей, связанных с вариациями условий образования, требует дальнейших исследований.

Авторы благодарят А. П. Бобриевича и Г. И. Смирнова за представление образцов и О. П. Юрьеву за помощь в снятии спектров.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
5 V 1972

Институт геологических наук
Академии наук УССР
Киев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev., 115, 857 (1959). ² Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, Тез. докл. VIII отчетн. науч. конф. ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971, стр. 60. ³ Е. В. Соболев, В. И. Лисойван и др., Тез. докл. IX отчетн. науч. конф. ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1972, стр. 58. ⁴ Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, С. В. Ленская, ДАН, 175, 582 (1967). ⁵ Е. В. Соболев, Н. Д. Самсоненко и др., ЖСХ, 10, № 3, 552 (1969). ⁶ Е. В. Соболев, С. В. Ленская, В. И. Лисойван, ЖСХ, 9, № 6, 1029 (1968). ⁷ Е. В. Соболев, М. Я. Shcherbakova, Proc. of the XVI Congress A. M. P. E. R. E. Bucharest, 1–5 September, 1971, p. 923. ⁸ P. J. Dean, Phys. Rev., A139, 588 (1965). ⁹ М. Я. Щербакова, Е. В. Соболев и др., ФТТ, 13, № 2, 341 (1971). ¹⁰ Ю. Ю. Юрк, И. Ф. Кашкаров, Ю. А. Полканов, Минералогич. сборн. Львов, унив., 20, в. 4, 490 (1966). ¹¹ Е. В. Соболев, С. В. Ленская, Геол. и геофиз., № 2, 157 (1965). ¹² Phys. Properties of Diamond, Ed. by R. Berman, Oxford, 1965. ¹³ S. Tolansky, M. A. Rawle-Sope, Mater. Res. Bull., № 8, 555 (1969). ¹⁴ S. Tolansky, M. A. Rawle-Sope, Proc. Diamond Conf. Cambridge, 27 (1971). ¹⁵ C. W. J. Raman, Proc. Indian Acad. Sci., A19, № 5, 189 (1944). ¹⁶ Г. О. Гомон, Т. С. Кинжалов, Н. М. Кулебякин, Геол. и геофиз., № 2, 116 (1962). ¹⁷ В. Н. Кваснича, В. И. Лисойван, Е. В. Соболев, Доп. АН УРСР, сер. Б, 6 (1972). ¹⁸ G. B. B. Sutherland, D. E. Blackwell, W. G. Simeral, Nature, 174, 901 (1954). ¹⁹ Е. В. Соболев, В. Е. Ильин и др., Журн. прикл. спектроскоп., 9, в. 4, 654 (1968).

* Центр, образованный одиночным замещающим атомом азота, в настоящей работе не изучался.