



Пространственное распределение «янтарных» (amber) дефектов в алмазе: результаты ИК-картирования

Ширяев А.А.^{1,2}, Титков С.В.^{2,3}

¹Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, Москва, a_shiryayev@mail.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
 Российской академии наук (ИГЕМ РАН), Москва

³Российский государственный геологоразведочный университет им. С.Орджоникидзе

Аннотация

Методом инфракрасной микроспектроскопии исследовано пространственное распределение точечных дефектов в пластинах, вырезанных из природных алмазов. Показано, что пространственное распределение так называемых «янтарных» (amber) дефектов не связано напрямую с распределением азотных А-центров, скорее наблюдается антикорреляция между ними. На основании полученных данных можно предположить, что образование «янтарных» дефектов хотя и, вероятно, связано с деформационными процессами, требует сравнительно редкой комбинации ростовых точечных дефектов.

Ключевые слова: алмаз, инфракрасная спектроскопия, «янтарные» дефекты.

Введение

В инфракрасных (ИК) спектрах многих пластически деформированных алмазов с коричневой окраской, часто с оранжевым, серым, желтым, розовым и зеленым оттенками, наблюдается серия полос поглощения с максимумами в области 4000–4200 см⁻¹ (Massi et al., 2005). Эти дефекты были впервые обнаружены в желто-коричневых алмазах с «янтарным» оттенком, и поэтому были названы «янтарными» (amber) дефектами. В настоящее время «янтарные» дефекты (ниже обозначены как ЯД) обнаружены не только в коричневых алмазах с явно выраженными плоскостями скольжения (graining по геммологической терминологии), но и в некоторых розово-лиловых кристаллах с механическими микродвойниками (Titkov et al., 2008) и в зеленовато-желтых и желтых алмазах, в которых деформационные дислокации строго не локализованы в плоскостях скольжения {111} (Титков и др., 2015). В некоторых из этих алмазов отсутствует непрерывное поглощение в видимой области спектра, ответственное за коричневую окраску.

По тонким особенностям ИК-спектров выделено

не менее четырех типов «янтарных» дефектов (Massi et al., 2005). Среди немногих известных свойств ЯД можно упомянуть следующие: 1) в подавляющем большинстве случаев ЯД наблюдаются в алмазах со значительной концентрацией азота в А-форме (однако в работе Самсоненко с соавторами (1974) соответствующие полосы поглощения отмечены и в деформированных безазотных кристаллах); 2) ЯД разрушаются при термообработке (Reinitz et al., 2000); 3) при охлаждении проявляется тонкая структура пиков поглощения в ИК диапазоне, некоторые компоненты характеризуются исключительно сильной температурной зависимостью (Massi, 2006). На современный момент не существует моделей строения «янтарных» дефектов, однако предполагается их непосредственная связь с разрушенными движущимися дислокациями азотными А-дефектами (пара атомов азота в алмазной решетке, N-N). Они, таким образом, могут быть сходны с парамагнитным центром W7 [N-C₂-C₂-N⁺] (Massi et al., 2005).

За редким исключением исследования ИК-полос поглощения «янтарных» дефектов проводились или

на ограненных алмазах с соответствующими сложностями в проведении спектроскопических экспериментов, или с использованием больших апертур. Хорошо известно, что природные алмазы часто обладают сложной внутренней структурой и изучение целых кристаллов не всегда корректно. В данном кратком сообщении представлены результаты картирования распределения «янтарных» и ряда азотных дефектов в природных алмазах методом инфракрасной микроспектроскопии с целью изучения корреляций между пространственными распределениями этих дефектов.

Образцы и методы

Спектральные карты и измерения вдоль различных профилей записаны при комнатной температуре с использованием Фурье-спектрометра SpectrumOne (PerkinElmer), оборудованного ИК-микроскопом AutoImage с апертурами 50–100 μm . В каждой точке регистрировалось не менее 50 сканирований со спектральным разрешением 4 cm^{-1} . После вычитания фоновой линии все спектры нормировали на интенсивность поглощения алмазной решеткой. Вклад «янтарных» дефектов рассчитывался как интеграл в диапазоне 4153–4198 cm^{-1} (см. рис. 1). В связи с большим количеством спектров в каждой карте, а также присутствием полос поглощения материалом включений разложение однофононной области на А- и В-компоненты не проводилось, оценивались только интенсивности в максимумах 1282 и 1175 cm^{-1} . Хотя такой подход, несомненно, вносит некоторую погрешность, для целей настоящего качественного исследования она невелика, в частности, из-за преобладания А-дефектов в изученных образцах.

Исследованы полированные пластины, вырезанные лазером из природных кубических алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы. Часть кристаллов ранее исследованы с использованием фотолюминесценции и оптической спектроскопии (Зудина и др., 2013), ЭПР-спектроскопии (Минеева и др., 2013); детальное спектроскопическое и изотопное исследование конкретных кристаллов 1Р и 2Р представлено в работах (Титков и др., 2015) и (Реутский и др., 2017). Помимо этих образцов изучены другие природные и синтетические алмазы, подвергавшиеся деформации в различных условиях. В данном сообщении приведены результаты, непосредственно относящиеся к «янтарным» дефектам.

Результаты

На рис. 1 приведен представительный спектр одного из изученных кристаллов. Небольшой, однако отчетливо наблюдаемый несимметричный пик с максимумом 4166 cm^{-1} является проявлением янтарного дефекта первого типа (АС1) по классификации Масси с соавторами (Massi et al., 2005). Широкое плечо в направлении больших волновых чисел представляет переходы, неразрешаемые на

отдельные компоненты в спектрах, записанных при комнатной температуре.

Верхний ряд на рис. 2 демонстрирует карты пространственного распределения ЯД типа I и А-дефекта в центральной части алмаза 1Р (см. Титков и др., 2015), являющейся практически чистым алмазом типа IaA с концентрацией азота до 465 ат.лпм. Во внешних частях этого образца концентрация азота заметно уменьшается. Карта распределения «янтарного» дефекта 1 показывает отсутствие очевидной систематики, однако видно, что эти дефекты преимущественно находятся в области с низким содержанием А-центров.

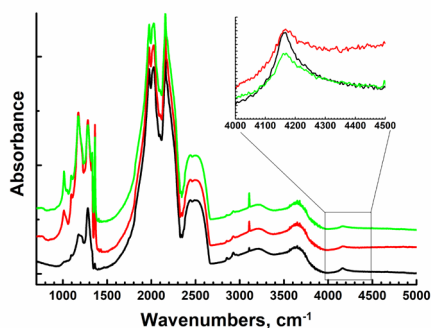


Рис. 1. Представительные спектры одного из изученных кристаллов; приведены спектры зон с различным содержанием азотных дефектов. На врезке приведена область поглощения «янтарными» дефектами.

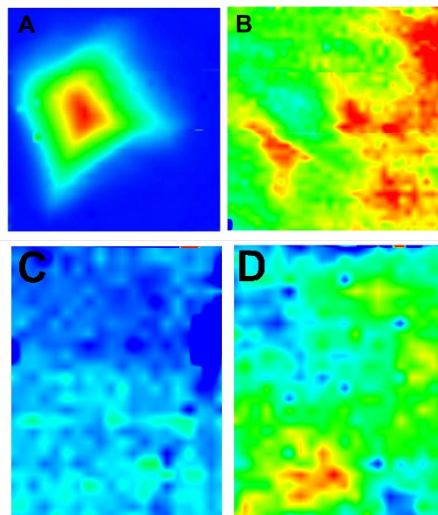


Рис. 2. Карты распределения А-дефекта (А, С) и «янтарного» дефекта типа 1 (В, D) в образцах 1Р и 2Р (Титков и др., 2015). Верхний ряд – кристалл 1Р (горизонтальный размер карты – 3.4 мм), нижний ряд – 2Р (горизонтальный размер 1.8 мм). Красный цвет соответствует большому поглощению; относительная интенсивность цветов подобрана для наилучшей визуализации распределения дефектов и не одинакова для разных панелей. Методика построения карт описана в соответствующей части статьи.

Аналогичные карты для алмаза 2P приведены на рис. 2 с–d. И в этом образце не наблюдается корреляций между распределением А-дефектов и «янтарных» центров типа I.

На рис. 3. представлены карты распределений дефектов для природного сильно деформированного алмаза. Хорошо видно, что концентрация янтарных дефектов типа 1 повышена в узкой вытянутой зоне, для которой свойственно низкое общее содержание азота и количество А-центров. Эта зона примыкает к обогащенной микровключениями (преимущественно слюды) области и ее положение в кристалле позволяет предположить, что концентрация ЯД в повышается в новой ростовой зоне. Отметим, что сходное наблюдение было сделано нами ранее для ЯД типа 3, которые присутствуют только в узкой (~1 мм) полосе в периферической части кристалла 1P (Титков и др., 2015).

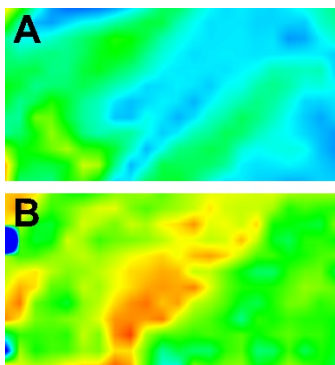


Рис. 3. Распределение А-дефекта (А) и «янтарного» дефекта типа 1 (В) в сильно деформированном природном алмазе. Горизонтальный размер карты – 1.2 мм.

Повторный анализ ИК-спектров синтетических алмазов, подвергнутых значительной деформации при одноосном сжатии при высоких РТ-параметрах (Shiryaev et al., 2007) выявил появление слабых полос поглощения с максимумами около 4068 см^{-1} , которые могут являться проявлениями янтарных дефектов типа 4, что согласуется с гипотезой о деформационном происхождении этих центров.

Обсуждение и заключение

Имеющиеся данные по «янтарным» дефектам показывают, что эти центры непосредственно связаны с процессами деформации алмаза. Обнаружение ЯД только в алмазах, в спектрах которых присутствуют полосы поглощения А-дефектами, позволило предположить сходство ЯД и парамагнитных

центров W7, представляющих собой разрушенный дислокацией дефект А, т.е. $[\text{N}-\text{C}_2-\text{C}_2-\text{N}^+]$ (Щербакова и др., 1975). В то же время, для большой коллекции алмазов прямой корреляции между «янтарными» дефектами и W7 не было обнаружено (Минеева и др., 2013), хотя с учетом возможной неоднородности распределения ЯД вопрос об относительной чувствительности ИК-спектроскопии и использованного подхода к регистрации ЭПР-спектров остается открытым. Отметим, что в работе Самсоненко и др. (1974) в природных коричневых алмазах типа II, т.е. не содержащих азот, отмечались полосы, положение максимумов которых совпадает с проявлениями ЯД.

В работе Massi (2006) представлены ИК-спектры, записанные с апертурой $50\text{ }\mu\text{m}$, и показано, что поглощение «янтарным» дефектом наблюдается только в полосах деформации. К сожалению, статистика в данной работе ограничена малым количеством точек. В то же самое время детальное изучение природного фиолетового алмаза (см. детальное описание образца в работе Константиновой и др., 2006) не выявило четкой связи между наблюдаемым «янтарным» дефектом и очевидными деформационными полосами.

Результаты ИК-картирования показывают, что нет непосредственной связи между «янтарными» дефектами и А-центрами, скорее наблюдается антикорреляция в их распределении. Можно было предположить, что эта ситуация отражает разрушение значительной доли А-центров в процессе деформации, однако такое объяснение кажется маловероятным. В частности, было показано Reinitz et al. 2000, что «янтарные» дефекты разрушаются при высокотемпературном отжиге в условиях, когда основные азотные центры остаются неизменными. В то время как в некоторых алмазах «янтарные» дефекты распределены весьма произвольно, пятнами, в других кристаллах они образуют полосы, вероятно, отвечающие ростовой зональности. Единственным механизмом образования узкой деформированной полосы, повторяющей ростовую форму алмаза, является модель заметного влияния точечных дефектов на механические свойства алмаза (Налетов и др., 1979), в результате чего зоны с различными видами и содержанием дефектов деформируются в разной степени.

Хотя настоящее исследование не позволяет предложить структурную модель «янтарного» дефекта, показано, что их образование требует как деформационных процессов, так и наличия сравнительно редкой комбинации ростовых точечных дефектов.

Список литературы:

Зудина Н.Н., Титков С.В., Сергеев А.М., Зудин Н.Г. (2013) Особенности центров фотолуминесценции в кубических алмазах с различной окраской из россыпей северо-

востока Сибирской платформы // Записки РМО. Ч. СХЛЛ. № 4. С. 57-72.

Константинова А.Ф., Титков С.В., Имангазиева К.Б.,

- Евдещенко Е.А., Сергеев А.М., Зудин Н.Г., Орехова В.П. (2006) Дихроизм и двупреломление природных фиолетовых кристаллов алмаза // Кристаллография. Т. 51. № 3. С. 496–503.
- Минеева Р.М., Зудина Н.Н., Титков С.В., Рябчиков И.Д., Сперанский А.В., Зудин Н.Г. (2013) ЭПР-спектроскопия алмазов кубического габитуса из россыпей северо-востока Сибирской платформы: новый тип азотных центров // Доклады РАН. Т. 448. № 6. С. 695–699.
- Налетов А.М., Клюев Ю.А., Григорьев О.Н., Мильман Ю.В., Трефилов В.И. (1979) Влияние оптически активных центров на прочностные свойства алмаза // Докл. АН СССР. Т. 246. №7. С. 83–86.
- Реутский В.Н., Ширяев А.А., Титков С.В., Виденбек М., Зудина Н.Н. (2017) Свидетельства масштабного фракционирования изотопов углерода и примеси азота в процессе кристаллизации ювелирных кубических алмазов из россыпей Северной Якутии // Геохимия. Т. 11. С. 1003–1014.
- Самсоненко Н.Д., Божий Г.Б., Шульга Н.А., Тимченко В.И. (1974) О природе изменения электрических и оптических свойств природных алмазов // Докл. АН СССР. Т. 218. № 6. с. 1336–1339.
- Титков С.В., Ширяев А.А., Зудина Н.Н., Зудин Н.Г., Солюдова Ю.П. (2015) Дефекты в кубических кристаллах алмаза из россыпей северо-востока Сибирской платформы по данным ИК микроспектроскопии // Геология и геофизика. №1-2. С. 455–466.
- Шербакова М.Я., Соболев Е.В., Надолный В.А., Аксенов В.К. (1975) Дефекты в пластически деформированных алмазах по оптическим и Э.П.Р. спектрам // Докл. АН СССР. Т. 225. № 3. С. 566–569.
- Titkov S.V., Shigley J.E., Breeding C.M., Mineeva R.M., Zudin N.G., Sergeev A.M. (2008) Natural-color purple diamonds from Siberia // Gems Gemol. V. 44. N 1. P. 56–64.
- Massi L. (2006) Étude des Défauts dans les Diamants Bruns et les Diamants Riches en Hydrogène: PhD Thesis. University of Nantes.
- Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F. (2005) The “amber centres” and their relation to the brown colour in diamond // Diamond Relat. Mater. 14. 1623–1629.
- Reinitz I.E., Buerki P.R., Shigley J.E., McClure S.F., Moses T.M. (2000) Identification of heat-treated yellow to green diamond // Gems. Gemol. (Summer) 36. 128–137.
- Shiryaev A.A., Frost D.J., Langenhorst F. (2007) Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at HPHT conditions // Diamond and Related Materials. 16. 503–511.