

Влияние отжига при высоких давлениях и температурах на дефектно-примесную структуру природных алмазов

В. Г. Винс, А. П. Елисеев

Исследованы изменения в наборе и концентрации оптически активных дефектов после отжига при высоких температурах и давлениях для большой коллекции природных алмазов с различной насыщенностью коричневой окраски. Более интенсивная окраска соответствовала большей пластической деформации кристаллов. Показано уменьшение энергии активации диссоциации азотных пар (дефекты А) от $6,0 \pm 0,4$ эВ в бесцветных алмазах со слабой пластической деформацией до $3,7$ эВ в темно-коричневых образцах с сильной деформацией. Обсуждаются возможные механизмы трансформации дефектов.

Ключевые слова: природные алмазы, пластическая деформация, HPHT-отжиг, центры окраски.

The changes in the set and concentration of optically-active defects in natural brown diamonds subjected to HPHT treatment were studied in the paper. Darker brown color of the studied samples was attributed to stronger plastic deformation. It was found that the activation energy of A center dissociation decreased from 6.0 ± 0.4 eV in colorless samples with weak plastic deformation to 3.7 eV in dark brown samples with strong deformation. Possible defect transformation mechanisms are discussed.

Keywords: natural diamonds, plastic deformation, HPHT treatment, color centers.

Введение

Исследование процессов трансформации дефектно-примесной структуры алмазов актуально по ряду причин. Во-первых, такие исследования имеют фундаментальное значение, как выполненные на алмазе — по сути модельном объекте физики твердого тела. Во-вторых, они необходимы для наиболее эффективного использования алмазов в различных высокотехнологичных применениях и для разработки новых технологий направленной модификации свойств алмазов.

Природные алмазы могут иметь практически любой цвет, и среди них существуют как образцы с редкими уникальными цветами, так и малопривлекательные камни с коричневой окраской, причем последние встречаются достаточно часто. По современным представлениям коричневый цвет алмазов вызван процессами пластической деформации [1], хотя его природа остается во многом

дискуссионной. Изменение окраски коричневых алмазов при отжиге при высоких давлении и температуре, или сокращенно — HPHT-отжиге, названному по аббревиатуре от английского “high pressure, high temperature”, описано ранее в работах [2–6]. В алмазах типа IIa, с содержанием примесного азота ниже разрешения метода ИК-поглощения, HPHT-отжиг приводит к существенному снижению интенсивности исходной коричневой окраски. Алмазы типа Ia, содержащие примесь азота в A- и B1-формах, окрашиваются в желто-зеленый цвет, обусловленный появлением дефектов N3 и N2. В настоящей работе методами оптической спектроскопии подробно исследованы изменения в наборе и концентрации оптически активных дефектов структуры при HPHT-отжиге природных алмазов различных типов с различной степенью пластической деформации. Обсуждаются возможные механизмы трансформации дефектов. Проведенное исследование дает более полное понимание физики структур-

ных дефектов алмаза и имеет серьезную практическую ценность, поскольку описывает процессы, приводящие к улучшению окраски природных алмазов.

Объект и методы исследований

Исследованы две коллекции природных алмазов. Коллекция 1 состояла из 33 плоскопараллельных бесцветных алмазов типа Ia, среди которых было шесть кристаллов, содержащих преимущественно А-форму примесного азота, один кристалл содержал только В1- и В2-дефекты, в остальных кристаллах содержались как А-, так и В1-дефекты. Отсутствие окраски свидетельствовало об отсутствии пластической деформации в образцах и незначительной концентрации центров окраски, в первую очередь, азотных дефектов N3. Коллекция 2 состояла из 1070 кристаллов типов Ia (1058 образцов) и IIa (12 образцов) с различной степенью с пластической деформацией и, соответственно, разной насыщенностью коричневой окраски. Среди алмазов типа Ia кристаллы подтипа IaA с преобладанием А-дефектов составляли 57,3%, остальные образцы (42,7%) были подтипа IaB1 с преобладанием В1-дефектов. Кроме того, для “чистоты” экспериментов были выделены алмазы чистоты подтипов IaA (15 образцов), IaB1 (2 обр.), IaA/B2 (63 обр.) и IaB1/B2 (2 обр.). В их ИК-спектрах регистрировалось поглощение только А-, В1-, А/В2- и В1/В2-дефектов, соответственно.

При осмотре коричневых кристаллов под оптическим микроскопом были заметны явные признаки пластической деформации, в частности, неоднородности окраски, которая имела характерные системы параллельных (сдвиговых) полос и специфическую многоцветную структуру при наблюдении в поляризованном свете.

При анализе экспериментальных данных использовали наиболее распространенные модели примесных и собственных дефектов:

Дефект А — пара атомов азота в соседних узлах кристаллической решетки. Концентрацию атомов азота в этих дефектах рассчитывали в зависимости от интенсивности поглощения дефектов А в полосе 1282 см^{-1} , как $16,5 \pm 1$ атомных ppm на 1 см^{-1} [7].

Дефект В1 представляет собой комплекс из четырех атомов азота в первой координационной сфере вакансии и соответствует более высокой степени агрегирования азота. Концентрацию атомов азота в форме В1 можно определить как 35 атомных ppm на 1 см^{-1} ИК-поглощения В1-дефектов в полосе 1175 см^{-1} [7].

Дефект В2 — пластинчатая сегрегация в плоскости $\{100\}$, которую можно непосредственно

увидеть в электронном микроскопе. Эти дефекты наблюдаются только в природных алмазах, содержащих дефекты А и В1. В спектрах ИК-поглощения дефект В2 проявляется в виде основной полосы около 1365 см^{-1} и дополнительными полосами на 330 см^{-1} и 1430 см^{-1} . Современные модели дефекта В2: планарный дефект в плоскости $\{100\}$, образованный преимущественно междоузельными атомами углерода при низком содержании азота (на уровне 5 – 10% от общего содержания атомов в дефекте) [8]; аналогичная модель, но чисто углеродная, без участия атомов азота [9].

Дефекты, связанные с водородом (далее: **Н-дефекты**) — линии, связанные с водородом, которые наблюдаются в спектре ИК-поглощения алмазов: основные из них расположены при 3107 см^{-1} и 1405 см^{-1} . По современным представлениям эти линии связывают с модами изгиба (1405 см^{-1}) и растяжения (3107 см^{-1}) колебаний С–Н. Дефект ведет себя при отжиге сложным образом. В некоторых случаях интенсивность поглощения может изначально увеличиваться и потом уменьшаться при последующей серии отжигов, в то время как в большинстве случаев наблюдается постоянное уменьшение интенсивности [6, 10].

Дефект N3 — комплекс из трех атомов азота и вакансии: он проявляется в виде электронно-колебательной системы (ЭКС) с бесфоновой линией (БФЛ) $415,2\text{ нм}$ в спектрах поглощения и зеркально симметричных им спектрах фотолюминесценции (ФЛ).

Дефекты N3 и N2 по современным представлениям являются дефектом А, захватившим вакансию, в незаряженном и отрицательно заряженном состоянии, соответственно. С дефектом N3 связывают зеленоватую окраску алмазов и их желтую ФЛ в ЭКС с БФЛ $503,2\text{ нм}$. Дефект N2 ответственен за систему с БФЛ 986 нм в поглощении.

Дефект N4 образуется при захвате вакансии дефектом В1. Дефекты N4 проявляются в спектрах поглощения и люминесценции системой с БФЛ $495,8\text{ нм}$.

Дефекты (N – V). Вакансия, захваченная С-дефектом, образует дефект (N – V). Эти дефекты могут существовать в отрицательном зарядовом состоянии, и тогда они оптические центры (N – V)⁻ с БФЛ при $637,2\text{ нм}$, или в нейтральном состоянии — оптические центры (N – V)⁰ с БФЛ при $575,0\text{ нм}$. Зарядовое состояние дефекта (N – V) зависит от близости к донору электронов — одиночному атому азота (С-дефекту).

Спектры ИК-поглощения снимали при комнатной температуре на ИК-Фурье-спектрофотометре

“Infracum FT-801”, спектры поглощения в диапазоне 200–2500 нм записывали при 300 и 80 К на установке, собранной на основе монохроматора МДР – 2, а также на спектрофотометре “Shimadzu UV-2501PC”. Нормировку спектров поглощения производили, используя метод “внутреннего стандарта”, относительно собственного решеточного поглощения алмаза, равного: $4,6 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ при 2560 см^{-1} и 2430 см^{-1} или $12,8 \pm 0,3 \text{ см}^{-1}$ при 2170 см^{-1} и 2030 см^{-1} [7]. Коэффициенты поглощения μ_A и μ_B , обусловленного дефектами А и В1, определяли из соотношений [11]:

$$\mu_A = 1,2\mu_{1282} - 0,488\mu_{1175},$$

$$\mu_B = 1,2\mu_{1175} - 0,586\mu_{1282},$$

где μ_{1282} и μ_{1175} — интенсивности поглощения в ИК-полосах 1282 см^{-1} и 1175 см^{-1} , соответственно. В качестве меры концентрации дефектов С (изолированные атомы азота в замещающей позиции), принимали интенсивность поглощения в узком, легко регистрируемом пике 1344 см^{-1} .

Все спектры регистрировали до и после НРНТ-обработки. Кристаллы отжигали на беспрессовом многопуансонном аппарате высокого давления типа “разрезная сфера” при температурах $1800\text{--}2300^\circ\text{C}$ в течение десяти минут при стабилизирующем давлении 7 ГПа. Наиболее сложной технологической задачей было измерение температуры в ходе НРНТ-обработки. Контроль температуры осуществляли по косвенному параметру — мощности электрического тока, пропускаемого через нагреватель. Для этого предварительно была произведена калибровка ячейки высокого давления, определяющая зависимость между температурой и мощностью. Точность измерения температуры в наших экспериментах не превышала 75°C .

Результаты экспериментов

НРНТ-отжиг ($1800\text{--}2300^\circ\text{C}$, 7 ГПа, 10 мин) алмазов из коллекции 1, бесцветных кристаллов без следов пластической деформации дал следующие результаты (рис. 1, 2):

1. Диссоциация дефектов А и образование дефектов С становятся заметными при температурах отжига около 2100°C , температурная граница диссоциации смещается в высокотемпературную область по мере уменьшения содержания азота в форме А дефектов (рис. 1а).

2. При температурах отжига выше 2200°C , наряду с продолжающейся диссоциацией дефектов А, начинается их агрегирование с образованием дефектов В1 (рис. 1б).

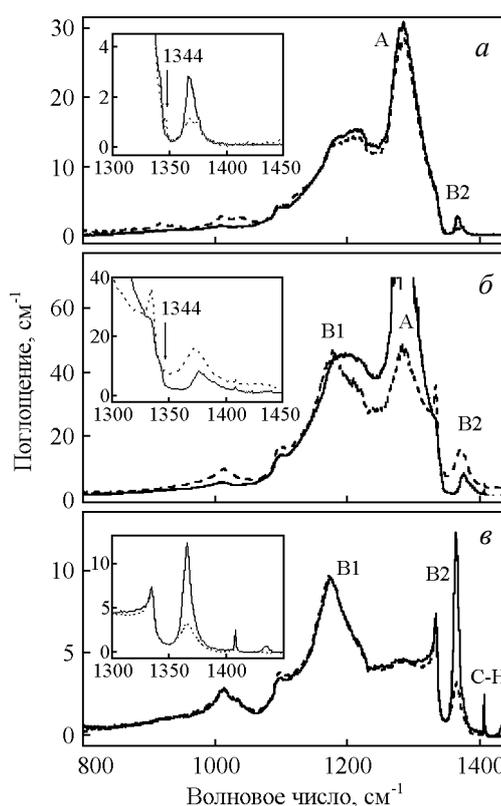


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения природных алмазов со слабой пластической деформацией до (сплошная линия) и после НРНТ-обработки (пунктир) для подтипа IaA при температуре отжига 2200°C (а); для подтипа IaA при температуре отжига 2300°C (б) и подтипа IaB1(B2) при температуре отжига 2300°C (в). Фрагмент спектра около Рамановской линии показан на вставке. Отмечены основные особенности, относящиеся к различным дефектам: А, В1, В2. Стрелкой показана линия 1344 см^{-1} , относящаяся к центру С.

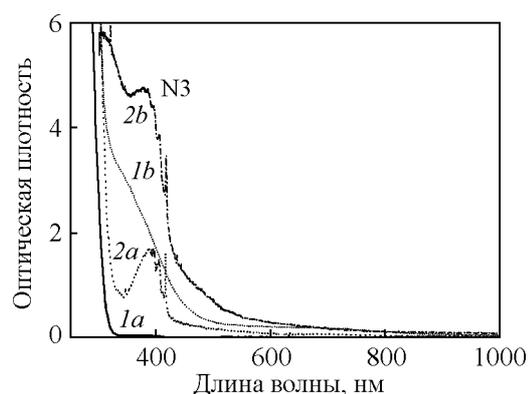


Рис. 2. Спектры поглощения для двух природных алмазов со слабой пластической деформацией до (1а, 2а) и после (1б, 2б) НРНТ-отжига (2200°C , 10 мин.). Доминирует система N3 (2а, 2б) и ее БФЛ показана стрелкой.

3. Интенсивность поглощения дефектов В2 уменьшается во всем диапазоне температур отжига в алмазах с μ_A не более 25 см^{-1} (рис. 1а, в), в остальных случаях поглощение дефектов В2 растет синхронно с образованием дефектов В1 (рис. 1б).

4. Изменение цвета кристаллов с первоначального практически бесцветного на желтый, различной насыщенности, происходит вследствие образования в структуре алмаза дефектов С, как результат диссоциации дефектов А. В результате наблюдается увеличение поглощения при $\lambda < 600 \text{ нм}$ (рис. 2).

5. Не наблюдается изменений в наборе и концентрации других, уже имевшихся до НРНТ-отжига центров окраски, таких например, как N3 (рис. 2).

Для коричневых пластически деформированных алмазов из коллекции 2 получены следующие результаты.

В алмазах типа Па окраска обусловлена поглощением во всем видимом до ближнего ИК-диапазона со слабо выраженными широкими полосами 380 и 550 нм [3, 11]. Поглощение в однофоновой области ИК-спектров не наблюдается. После НРНТ-отжига при 2200°C коричневая компонента существенно ослабевает, хотя полоса поглощения 550 нм остается вполне хорошо выраженной (рис. 3). Цвет кристаллов становится слабо коричневым (практически бесцветным) или светло-розовым. Розовую окраску приобрел всего один образец, имевший наибольшую, среди всех Па-алмазов, интенсивность поглощения в полосе 550 нм.

В алмазах подтипа IaA, содержащих примесь азота преимущественно в А-форме, происходит следующее (рис. 4):

1. При температурах отжига более 1800°C , одновременно с уменьшением коричневой компоненты в окраске, появляется и усиливается поглощение, связанное с дефектами N3 и N2: в результате кристаллы окрашиваются в различные оттенки зеленого и желтого цвета.

2. Поглощение дефектов N3 и N2 возрастает до температуры отжига 2150°C , при температурах $\geq 2150^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение этого поглощения.

3. При температурах отжига $\sim 2100^\circ\text{C}$ начинается диссоциация А-дефектов с образованием дефектов С; одновременно появляется слабое поглощение дефектов (N-V)⁻.

4. Реакция диссоциации А-дефектов имеет большие скорости в алмазах с большей интенсивностью исходной коричневой окраски.

5. Агрегирование А-дефектов с образованием дефектов В1, а иногда и В2, происходит при температурах $2200\text{--}2300^\circ\text{C}$, причем скорость этой реакции выше в алмазах с более интенсивной исходной коричневой окраской.

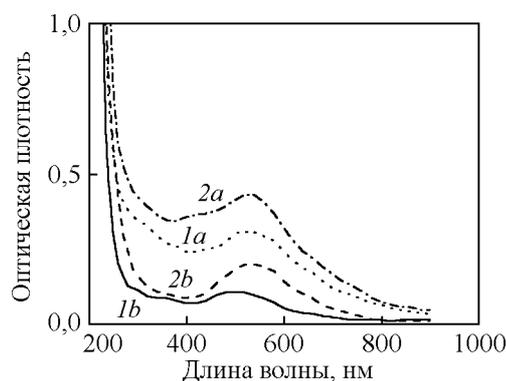


Рис. 3. Спектры поглощения для двух коричневых природных алмазов типа Па со следами пластической деформации до (1а, 2а) и после (1б, 2б) НРНТ-отжига (2200°C , 10 мин).

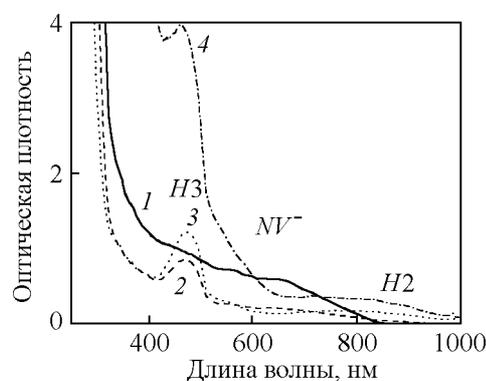


Рис. 4. Спектры поглощения природных коричневых алмазов типа IaA до (1) и после (2 – 4) НРНТ-отжига при 1800°C (2), 2100°C (3) и 2200°C (4). Указано положение систем N3, N2 и (N-V)⁻. Спектры получены при 300 К, БФЛ в системах проявляются при более низких температурах (например, 80 К).

В кристаллах подтипа IaV1, содержащих примесный азот преимущественно в форме дефектов В1, как правило присутствуют и дефекты N3. При НРНТ-отжиге бесцветных и коричневых алмазов подтипа IaA, дефекты В1 образуются за счет агрегирования дефектов А при температуре выше 2200°C , при этом не было замечено образования дефектов N3. НРНТ-отжиг коричневых алмазов подтипа IaV1 приводит к следующим изменениям (рис. 5):

1. После отжига при температуре $\sim 1800^\circ\text{C}$ одновременно с уменьшением коричневой составляющей в окраске, алмазы приобретали зеленовато-желтый цвет, связанный с появлением дефектов N3, при этом поглощение в полосе N3 оставалось без изменения.

2. При температуре отжига выше 1900°C наряду с усилением поглощения дефектов N3, начинается рост поглощения в полосе N3, который сопровож-

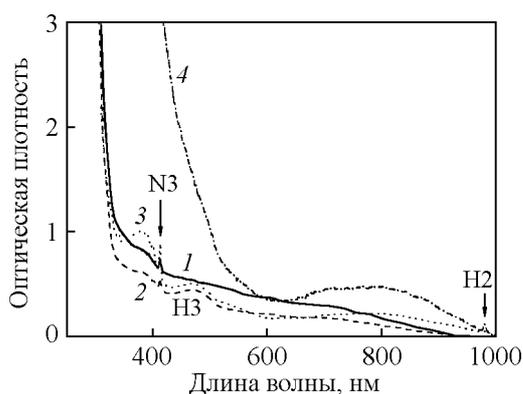


Рис. 5. Спектры поглощения природных коричневых алмазов типа IaV1 до (1) и после НРНТ-отжига при 1800 (2), 2100 (3) и 2200 °C (4).

дается признаками появления С-дефектов в виде характерного роста поглощения при $\lambda < 600$ нм и полосы Н2. В спектрах ИК-поглощения не наблюдаются изменений, за исключением уменьшения поглощения дефектов В2.

3. При температуре отжига выше 2100 °C начинается интенсивное образование С-дефектов. В ИК-спектрах появляется легко регистрируемый пик 1344 см^{-1} с интенсивностью не более $0,4 \text{ см}^{-1}$, а интенсивность основной полосы 1175 см^{-1} для дефектов В1 уменьшается на 10 – 15%. Увеличение концентрации дефектов С приводит к тому, что их поглощение полностью маскирует системы N3 и H3, а интенсивность полосы Н2 растет. Приобретенный яркий желтовато-зеленый цвет кристаллов определяется суммарным поглощением дефектов С, N3, H3 и Н2.

4. При температуре отжига выше 2200 °C интенсивность поглощения в системе Н2 начинает достаточно резко уменьшаться.

5. При всех температурах отжига, не обнаружено образования дефектов А.

Подчеркнем, что все алмазы с преимущественным содержанием примесного азота в виде дефектов В1, в том числе алмазы чистых подтипов IaV1 и IaV1 (В2), приобретают в ходе НРНТ-отжига желто-зеленую окраску. Случаев, когда эти кристаллы обесцвечивались, то есть из коричневых становились бесцветными, как это утверждается в ряде публикаций [12], не наблюдали.

Обсуждение результатов

Изменения при НРНТ-отжиге трудно объяснить без понимания природы коричневой окраски в алмазах и роли примесей. К настоящему времени существует по крайней мере три различных точки

зрения на природу коричневой окраски в пластически деформированных алмазах. В течение длительного времени считалось, что коричневый цвет связан с дислокациями [1, 13]. Плотность дислокаций в алмазах темно-коричневого цвета $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и более [13]. Позднее было обнаружено, что НРНТ-отжиг приводит к устранению как дислокаций, так и коричневого цвета [14]. Другие авторы методами сканирующей электронной микроскопии показали, что плотность дислокаций после НРНТ-отжига сохраняется на прежнем уровне [15], но возможно, что в их экспериментах были визуализированы не все дислокации. Недавно были высказаны предположения, что коричневая окраска связана с кластерами или дисками из вакансий [16] или с микроскопическими включениями графита [17]. Возможно, что образование, последующая миграция дислокаций и взаимодействие между ними при пластической деформации могут косвенно участвовать в коричневой окраске через генерацию других дефектных структур, как, например, протяженных вакансионных дефектов.

Процессы трансформации оптически активных дефектов существенно зависят от температуры НРНТ-отжига. Можно выделить два температурных диапазона:

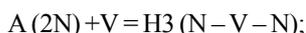
1. Диапазон 1800 – 2100 °C, в котором происходит интенсивное разрушение дефектов, вызывающих коричневую окраску алмазов, сопровождающееся отжигом пластической деформации и генерацией свободных вакансий из источников вакансий, последующим захватом мигрирующих вакансий азотными дефектами.

2. Диапазон температур 2100 – 2300 °C, в котором термически активированные реакции агрегации и диссоциации основных примесных дефектов структуры алмаза, протекают наиболее интенсивно.

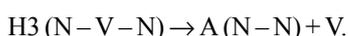
При температурах выше 1800 °C начинается процесс ослабления пластической деформации, сопровождающийся появлением в кристаллической решетке свободных вакансий и собственных интерстиций, причем их концентрации выше в более пластически деформированных кристаллах. В случае алмазов типа Па, вакансии и интерстиции аннигилируют, плотность дислокаций при достижении температуры отжига 2300 °C понижается на несколько порядков, до величины, недостаточной для их проявления в оптических спектрах. Действительно известно, что в бесцветных алмазах типа Па плотность дислокаций составляет около 10^7 см^{-2} , а в кристаллах со следами сильной пластической деформации, окрашенных в коричневый цвет, плотность дислокаций может достигать 10^{10} см^{-2} и более [13]. Таким образом, для “обесцвечивания” кристаллов типа Па

с первоначальной насыщенной коричневой окраской нужно, чтобы при НРНТ-отжиге плотность дислокаций уменьшилась в 10^3 раз. Светло-розовый цвет, появившийся в окраске одного из кристаллов типа Па скорее всего присутствовал в его исходной окраске, но был замаскирован более интенсивным коричневым цветом. В спектре поглощения этого кристалла до НРНТ-отжига широкая полоса 550 – 560 нм имела наибольшую интенсивность (рис. 3, кривая 2а). В процессе НРНТ-отжига коричневая компонента цвета исчезла — кристалл приобрел светло-розовую окраску, которая обусловлена полосой поглощения 550 – 560 нм, с интенсивностью около $0,5 \text{ см}^{-1}$. Поскольку эта полоса наблюдается в спектрах практически всех пластически деформированных алмазов, то заметно окрашиваться в розовый цвет могут только те кристаллы типа Па, где ее относительная интенсивность не менее $0,5 \text{ см}^{-1}$. Природа розового цвета, несмотря на его близость к коричневому цвету, до сих пор неясна.

В структуре алмазов типа Ia образующиеся при НРНТ-отжиге вакансии захватываются азотными дефектами А и В1 с образованием дефектов N3 и N4, соответственно:



Практически одновременно с появлением дефектов N3 появляются и их отрицательно заряженные конфигурации — дефекты N2. Рост концентрации дефектов N3 и N2 происходит до температур отжига $\sim 2150^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах наблюдается их уменьшение. Скорее всего, они распадаются с образованием А-дефектов и вакансий:



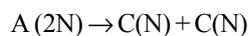
Температурная граница устойчивости дефектов N4 находится примерно около 1600°C . Выше этой температуры сложные дефекты N4 (4 атома азота и 2 вакансии) распадаются на дефекты N3 (два атома азота и 1 вакансия). Более высокая стабильность дефектов N3, по сравнению с N4, объясняет, почему в диапазоне температур НРНТ-отжига $1800 - 2000^\circ\text{C}$ всегда наблюдается образование и рост концентрации дефектов N3 и N2. При этих температурах системы N3 и N2 доминируют в спектрах поглощения видимого диапазона, обуславливая яркую зеленовато-желтую и желто-зеленую окраску алмазов и их интенсивную желтую ФЛ. Следует отметить, что интенсивность системы N3, при прочих равных условиях, всегда выше в алмазах с более насыщенной коричневой окраской. При НРНТ-отжиге таких алмазов образуется большее количество вакансий, и соответственно

вероятность захвата вакансий А-, и В1-дефектами с образованием дефектов N3 и N4 также возрастает.

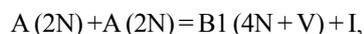
Наиболее интересным эффектом, возникающим при отжиге пластически деформированных алмазов подтипа IaV1, является одновременный рост содержания дефектов N3 и С. Это происходит при температурах менее 2100°C , когда диссоциация дефектов А практически не заметна. Скорее всего, при разрушении дефектов, вызывающих коричневый цвет алмазов, происходит релаксация структуры в сильно деформированных областях вокруг этих дефектов. Это сопровождается ослаблением пластической деформации и движением дислокаций. Дислокации, продвигаясь по объему кристалла, разрушают сложные азотные дефекты В1 с образованием более простых дефектов N3 и С:



При температурах отжига выше 2100°C термически активированные реакции агрегирования и диссоциации основных примесных дефектов в решетке алмаза протекают наиболее интенсивно. Для дефектов А, в зависимости от температуры отжига, имеется две возможности — диссоциировать с образованием двух дефектов С:



или агрегироваться в дефекты В1:



где I — межузельный атом углерода.

Образование донорных атомов азота — дефектов С, как вследствие термической диссоциации А-дефектов, так и вследствие разрушения В1-дефектов, сопровождается появлением слабого поглощения дефектов $(N - V)^-$, а также ростом поглощения N2-дефектов. Дефекты $(N - V)^-$, с поглощением в полосе 637 нм, возникают в незначительных количествах при захвате С-дефектами вакансий. При этом не наблюдается образование дефектов $(N - V)^0$. Появление дополнительных С-дефектов приводит к появлению дополнительных дефектов N2 за счет перезарядки ближайших к дефектам С дефектов N3: $N3 + e^- = N2$.

Как следует из рис. 6, распад А-дефектов — реакция первого порядка, при которой скорость диссоциации дефектов прямо пропорциональна их концентрации:

$$-\frac{d[CA]}{dt} = K[CA],$$

где K — константа реакции, экспоненциально зависящая от температуры и энергии термической активации E_A : $K = A \cdot \exp(-E_A/kT)$. Было установлено,

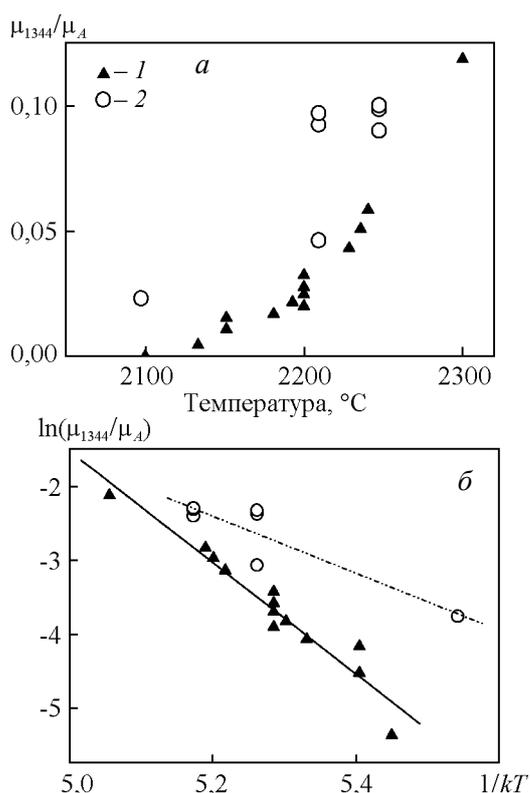


Рис. 6. а — Отношение коэффициента поглощения на 1344 см^{-1} (μ_{1344}) к поглощению центров А на 1282 см^{-1} (μ_A), которое характеризует диссоциацию центров А, в зависимости от температуры НРТ-отжига для алмазов типа IaA со слабой пластической деформацией (1) и для алмазов с сильной пластической деформацией (2); б — те же зависимости в координатах $\ln(\mu_{1344}/\mu_A) = f(1/kT)$, где k — постоянная Больцмана.

что значение E_A зависит от степени окраски, то есть степени пластической деформации кристаллов алмаза. Из рис. 6а видно, что скорость диссоциации центров А выше в более деформированных алмазах. Из наклона прямых на рис. 6б получены значения $E_A = 6,0 \pm 0,4 \text{ эВ}$ для образца со слабой пластической деформацией и $E_A = 3,7 \pm 0,4 \text{ эВ}$ для алмаза с сильной пластической деформацией. В [18] для алмазов без следов пластической деформации было получено значение $E_A = 7,0 \text{ эВ}$. Качественно, в [19] такой же результат получен для случая разрушения азотных центров В1. Все эти результаты хорошо согласуются с моделью разрушения азотных комплексов при пластической деформации, предложенной в [20].

При температуре выше 2200°C в спектрах ИК-поглощения всех исследованных алмазов отчетливо регистрировались полосы поглощения дефекта В1. Процесс превращения дефектов А в дефекты В1 отражается в пропорциональном изменении соответствующих полос в спектрах ИК-поглощения. Ха-

рактерно, что при больших концентрациях А-дефектов фиксируется появление слабой полосы В2. Положение максимума полосы В2 смещается в сторону меньших волновых чисел по мере роста ее интенсивности, что связывают с увеличением линейных размеров В2-дефектов. Следует отметить, что поведение В2-дефектов в целом соответствует представлению о них как об образованиях толщиной в несколько атомных слоев с линейными размерами от нанометров до первых микрометров, структурной основой которых являются межузельные атомы углерода, появляющиеся при образовании дефектов В1.

Точный механизм перехода дефектов А в дефекты В1 остается пока неясным, поскольку непонятно, имеет ли место непосредственное агрегирование дефектов А, или же дефекты В1 формируются из одиночных атомов азота (дефектов С), образующихся при диссоциации дефектов А. Процесс образования дефектов В1, так же как и диссоциация дефектов А, протекает с большими скоростями при отжиге алмазов с более насыщенной коричневой окраской. Скорее всего, это результат присутствия в структуре алмаза свободных вакансий, которые снижают энергетический барьер реакции. Температура отжига 2200°C , выше которой наблюдается образование дефектов В1, характеризуется тем, что большинство дефектов, порождающих коричневую окраску, уже разрушились, а следовательно, источники вакансий существенно истощились. Новых дефектов Н3 и Н4 образуется все меньше, а уже имеющиеся дефекты Н3 начинают диссоциировать с образованием дефектов А и вакансий. Для дефектов А, в зависимости от температуры отжига, имеется две возможности: либо диссоциировать с образованием двух дефектов С, либо агрегироваться в дефекты В1. Судя по оптическим спектрам, в диапазоне температур $2200 - 2300^\circ\text{C}$ доминирует процесс агрегирования, который продолжается до тех пор, пока существуют источники вакансий. Полное исчезновение дефектов, обуславливающих коричневую окраску, означает и полное истощение источников вакансий. Пропадает исходная коричневая окраска, увеличивается совершенство структуры и прозрачность кристаллов. Все имеющиеся в структуре алмаза дефекты Н3 рано или поздно диссоциируют, а образовавшиеся А-дефекты агрегируются в дефекты В1. Подбирая P , T -условия отжига и его длительность, можно добиться практически полной трансформации всех промежуточных азотных С-, А-дефектов и азотно-вакансионных Н3-, и Н4-дефектов в дефекты В1. Иногда, при соответствующих концентрациях всех “промежуточных” дефектов, наряду с дефектами В1, наблюдается образование дефектов В2. Эти процессы

приводят к полному обесцвечиванию первоначально коричневых кристаллов и получению алмазов чистых подтипов IaV1 и IaV1(B2). Примерные параметры такого отжига: $T \geq 2500^\circ\text{C}$, $P \geq 8,5$ ГПа, $\Delta t \sim 1$ час. Отличительная особенность таких алмазов — отсутствие линии 3107 см^{-1} , что весьма редко встречается среди алмазов подтипа IaV1.

Водородные Н-дефекты в природе, по всей видимости, образуются при условиях, близких к образованию V1-формы азота. На это указывает некая корреляция между содержаниями этих дефектов в структуре алмаза, обнаруженная при анализе ИК-спектров. При HPHT-отжиге наблюдается сложное поведение линии поглощения 3107 см^{-1} , связываемое с модой растяжения колебаний C – H [6, 10]. Так, при отжиге (2200°C , 10 мин) алмазов подтипа IaV1, отличающихся от IaA-алмазов большей концентрацией водородных дефектов, с интенсивностью поглощения в линии 3107 см^{-1} до 60 см^{-1} , примерно в 80% случаев интенсивность поглощения в этой линии уменьшается, иногда более чем на порядок; но в остальных 20% наблюдается рост (до 2 раз) интенсивности линии [6]. Более длительный отжиг при указанной температуре сопровождается монотонным ослаблением линии 3107 см^{-1} до полного исчезновения. Такое поведение Н-дефекта можно объяснить присутствием в структуре алмаза источников водорода, которыми, по нашему мнению, могут быть микрочастицы графита. Последние образовались непосредственно в процессе кристаллизации алмаза, который, как считается, происходит с некоторым участием углеводородов. Появляющийся в этом процессе водород может локализоваться в виде СН-радикалов на поверхности кристаллов алмаза и на внешних торцевых гранях микрокристаллов графита в объеме алмаза. При HPHT-отжиге происходит разрыв C – H-связей в графите, атомы водорода приобретают подвижность, диффундируют и локализуются в структуре алмаза с образованием Н-дефектов. Если скорость образования Н-дефектов выше, чем скорость их диссоциации, наблюдается рост поглощения в линии 3107 см^{-1} . Подобный механизм реализуется при HPHT-отжиге графитосодержащих алмазов серого цвета, где одновременно с осветлением кристаллов наблюдается интенсивный рост поглощения водородных дефектов [5].

Выводы

1. Изменения в наборе и концентрации оптически активных примесных центров в природных алмазах существенно зависят от степени пластической деформации и параметров HPHT-отжига.

2. Пластическая деформация существенно облегчает разрушение азотных комплексов в коричневых алмазах подтипов IaA и IaV1 и стимулирует появление вакансий. Захват мигрирующих вакансий А-, и V1-дефектами приводит к образованию азотно-вакансионных N3/ N2-, и N4-дефектов, с последующей трансформацией дефектов N4 в дефекты N3.

3. V1-дефекты могут разрушаться движущимися дислокациями с образованием дефектов N3 и С.

4. Энергия активации E_A диссоциации А-дефектов варьируется в диапазоне от 6,4 эВ — для бесцветных пластически недеформированных алмазов, до 3,7 эВ — для темно-коричневых алмазов со следами сильной пластической деформации.

5. При стандартных условиях HPHT-отжига ($1800 - 2300^\circ\text{C}$, 7 ГПа, 10 мин) коричневая окраска Ia пластически деформированных алмазов типа Ia ослабевает и переходит в желто-зеленую, обусловленную доминирующими азотными дефектами: С, А, N3/N2, N3 и V1. При более высоких параметрах ($>2500^\circ\text{C}$, 1 час) алмазы становятся бесцветными и из азотных центров остается только V1.

6. При образовании дефектов V1 появляются межзельные атомы углерода, формирующие далее планарные V2-дефекты.

7. Анализ поведения линии 3107 см^{-1} водородных дефектов показывает наличие источников водорода в структуре природных алмазов, которыми могут быть микрочастицы графита.

Авторы благодарят технологов ООО НПК "Институт Монокристаллов" Ю.В. Патренина, А.Е. Блинкова, Д.В. Афонина за помощь в организации и проведении исследований.

Литература

1. Соболев Е.В. Тверже алмаза. Новосибирск: Наука, 1984, 168 с.
2. Collins A.T., Kanda H., Kitawaki H. Color changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment. *Diamond and Related Materials*, 2000, v. 9, Issue 2, p. 113 – 122.
3. Collins A.T. The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 2003, v. 12, no. 10/11, p. 1976 – 1983.
4. Винс В.Г. Изменение цвета коричневых природных алмазов под действием высоких давлений и температур. *Записки Всероссийского Минералогического Общества*, 2002, № 4, с. 111 – 121.
5. Vins V.G., Kononov O.V. A model of HPHT color enhancement mechanism in natural gray diamonds. *Diamond and Related Materials*, 2003, v. 12, no. 3 – 7, p. 542 – 545.

6. Vins V.G., Yelisseyev A.P. Physical fundamentals behind modern techniques of natural diamond enhancement. Abstract, International Gemmological Conference, 15 – 19 July 2007, Moscow, p. 127 – 129.
7. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: Chapter XIII, a Data Handbook. Berlin: Springer, 2001, p. 1 – 156.
8. Woods G.S. Platelets and infrared absorption of type Ia diamonds. *Pros.R.Soc.London*, 1986, v. A. 407, p. 219 – 238.
9. Goss J.P., Commer B.J., Jones R. et al. Extended defects in diamond: the interstitial platelet. *Physical Review B*, 2003, v. 67, p.art.no. 165208.
10. De Weerd F., Collins A.T. Optical study of the annealing behavior of the 3107 cm⁻¹ defect in natural diamonds. *Diamond and Related Materials*, 2006, v. 15, no. 4/8, p. 593 – 596.
11. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986, 220 с.
12. Van Royen J., de Weerd F., de Gryse O. HPHT treatment of type IaB brown diamonds. Abstract, Gemological Research Conference, 26 – 27 August 2006, San Diego; *Gems & Gemology*, 2006, v. 42, no. 3, p. 86 – 87.
13. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973, 222 с.
14. Mora A.E., Steeds J.W, Butler J.E., Jan C.S., Mao H.K., Hemley R.J., Fisher D. New direct evidence of point defects interacting with dislocations and grain boundaries in diamond. *Phys Stat Sol.(a)*, 2005, v. 202, no. 15, p. 2943 – 2949.
15. Willems B., Martineau P., Fisher D., Van Royen J., Van Tendeloo G. Dislocation distribution in brown diamond. *Phys Stat Sol. (a)*, 2006, v. 203, no. 12, p. 3076 – 3080.
16. Hounsom L.S., Jones R., Martineau P.M., Fisher D., Shaw M.J., Briddon P.R., Цберг S. Origin of brown coloration in diamond. *Physical Review B*, 2006, v. 73, no. 125203, p. 1623 – 1629.
17. Bidny A.S. Micro-inclusions of low-baric carbon phase as the origin of brown coloration in natural diamonds. Proceedings of the XIII International Conference for Undergraduate and Graduate Students and Young Scientists “Lomonosov”, Moscow, 2006, v. 2, p. 80.
18. De Weerd F., Collins A.T. The influence of pressure on high-pressure, high-temperature annealing of type Ia diamonds. *Diamond and Related Materials*, 2003, v. 12, no. 3/7, p. 507 – 510.
19. Nadolinniy V.A., Yuryeva O.P., Pokhilenko N.P. EPR and luminescence data on the nitrogen aggregation in diamonds from Snap Lake dyke system. Extended Abstracts 9ICG - 2008, No 9IKC- A-00218.
20. Щербакова М.Я., Соболев Е.В., Надолинный В.А., Аксенов В.К. Дефекты в пластически деформированных алмазах по оптическим и ЭПР спектрам. *ДАН СССР*, 1975, т. 225, с. 566 – 569.

Винс Виктор Генрихович — ООО НПК “Институт Монокристаллов” (г. Новосибирск), кандидат физико-математических наук, генеральный директор. Специалист в области оптической спектроскопии алмазов. E-mail: vgvins@gmail.com.

Елисеев Александр Павлович — Институт Геологии и Минералогии СО РАН (г. Новосибирск), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области оптической спектроскопии алмазов. E-mail: elis@mail.nsk.ru.