

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Аномальная дифракция рентгеновских лучей алмазами, относящимися по свойствам к алмазам типа I (содержат примесный азот в концентрациях до 0,25%) впервые установлена Раманом и Нилакантаном [1]. На лауэграммах природных алмазов вблизи селективных рефлексов от плоскостей {111} обнаружены дополнительные вторичные экстреоотражения в виде "шипов" и удлинённых пятен. Экстреоотражения типа "шипов" обусловлены дефектом, образованным в кристаллах природных алмазов примесным азотом в виде пластинчатых сегрегаций (nitrogen plateleta), параллельных плоскостям {100} [2-5]. Пластинчатые сегрегации азота обнаружены с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, их размеры могут изменяться от 50 до 1000 Å, а плотность этих дефектов $3,4 \cdot 10^{15} \text{ pl} \cdot \text{см}^{-3}$ [6].

Е.В. Соболев показал, что появление "шипов" на лауэграммах связано с интенсивностью ИК-полосы 1365 см^{-1} , присутствующей в спектрах "азотных" алмазов наряду с системой полос примесного азота ($1100, 1212, 1282 \text{ см}^{-1}$ — группа линий A) [3].

Идентификация азотных центров, соответствующих пластинчатым образованиям, проводилась в основном на октаэдрических кристаллах алмаза, разновидности I по Ю.Л. Орлову [7], сравнением результатов рентгенографического и оптического методов исследования. В соответствии с положениями теории структурной морфологии кристаллов [8] октаэдрический габитус наиболее характерен для структуры алмаза, тогда как кубический облик в кристаллах алмаза проявляться не должен. Среди природных алмазов известны [7] кристаллы с весьма правильными плоскими кубическими гранями (встречаются во II разновидности) и сильно искаженные кубы с неровными гранями (разновидность III). Поскольку для изучения спектров поглощения в ИК-области желательна плоскопараллельная форма образца, то в качестве объектов исследования были выбраны правильные октаэдрические кристаллы I разновидности и кубические кристаллы II разновидности.

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы выяснить, сохраняется ли корреляция между ИК-спектрами и экстреоотражениями типа "шипов", обусловленными дефектом $Ns_{(100)}$ в кристаллах алмаза разновидности II.

Спектры оптического поглощения алмазов регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Zeitz = 111a. Применялась призма NaCl, диспергирующая излучение в спектр, охватывающий интервал частот $4000-650 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос поглощения α , как характеристика поглощающей способности алмаза, определялась по формуле:

$$\alpha = \frac{2,3}{t} \ln \frac{J}{J_0}$$

Концентрация центров $Ns_{(100)}$ рассчитывалась по формуле:

$$C_{Ns_{100}} = a \frac{1370}{3} \cdot 10^{15} \text{ pl} \cdot \text{см}^{-3}, \quad (2)$$

выведенной в предположении модели Ланга для пластинчатых сегрегаций азота на основании экспериментальных данных, установленных в 1970 г. Е.В. Соболевым. Лауэграммы алмазов снимались на установку УРС-1 в камерах типа РКСО на медном излучении. Диаметр пучка — 0,5 мм. Время экспозиции 4 часа. Условия съемки кристаллов I и II разновидностей одинаковые. Интенсивность экстреоотражений типа "шипов" измерялась по пятибалльной шкале: очень сильные, сильные, средние, слабые, очень слабые.

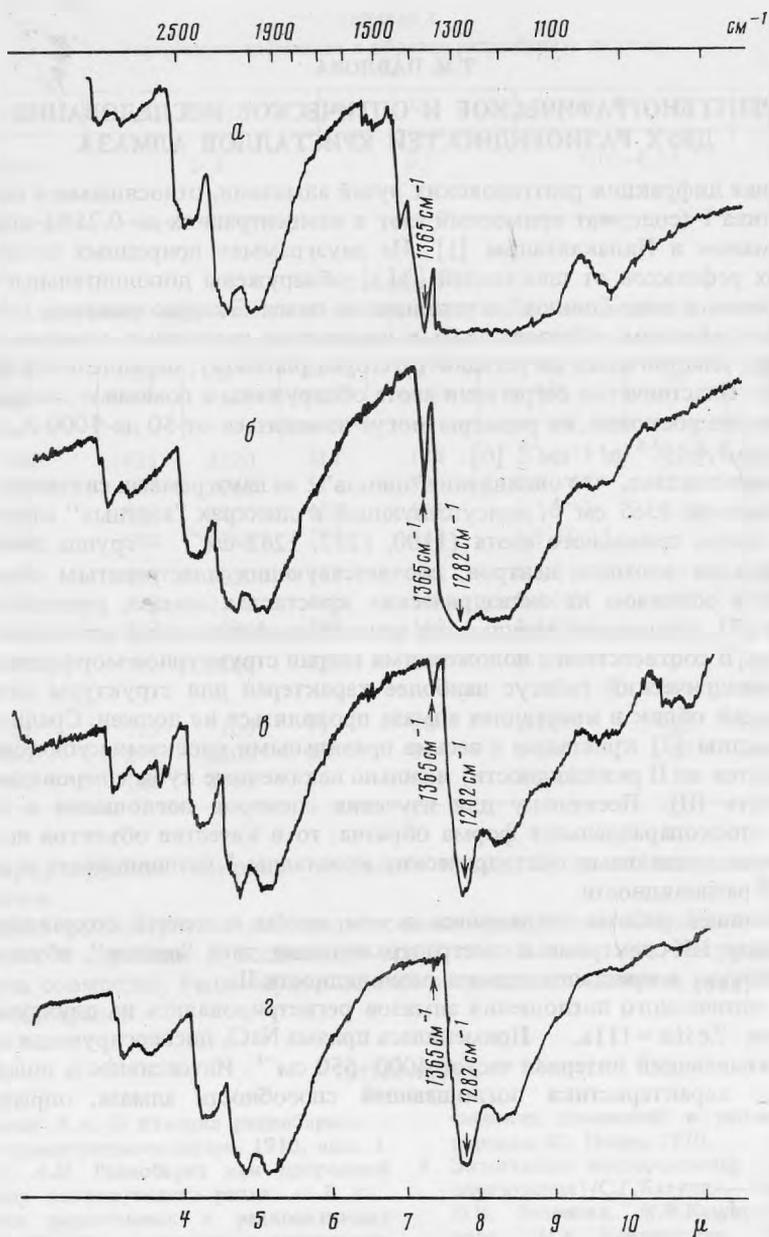


Рис. 1. Спектры поглощения в ИК-области октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности. Обр. 1-4

Разновидность I. Кристаллы представлены прозрачными бесцветными октаэдрами изометричной формы, с острыми ребрами и вершинами, весом от 0,1 до 0,3 карат.

Результаты исследования спектров поглощения в ИК-области алмазов октаэдрического габитуса I разновидности представлены на рис. 1, а-г. Рефлексы III от граней октаэдров этих же алмазов приведены на рис. 2, а-г, в той же последовательности.

Исследование ИК-спектров показало, что в области 7–9 μ наблюдается полоса поглощения с максимумом 7,3 μ (1365 cm^{-1}), обусловленная структурным дефектом $N_{\text{S}}(100)$, причем ее интенсивность меняется от образца к образцу. Кроме обсуждаемой

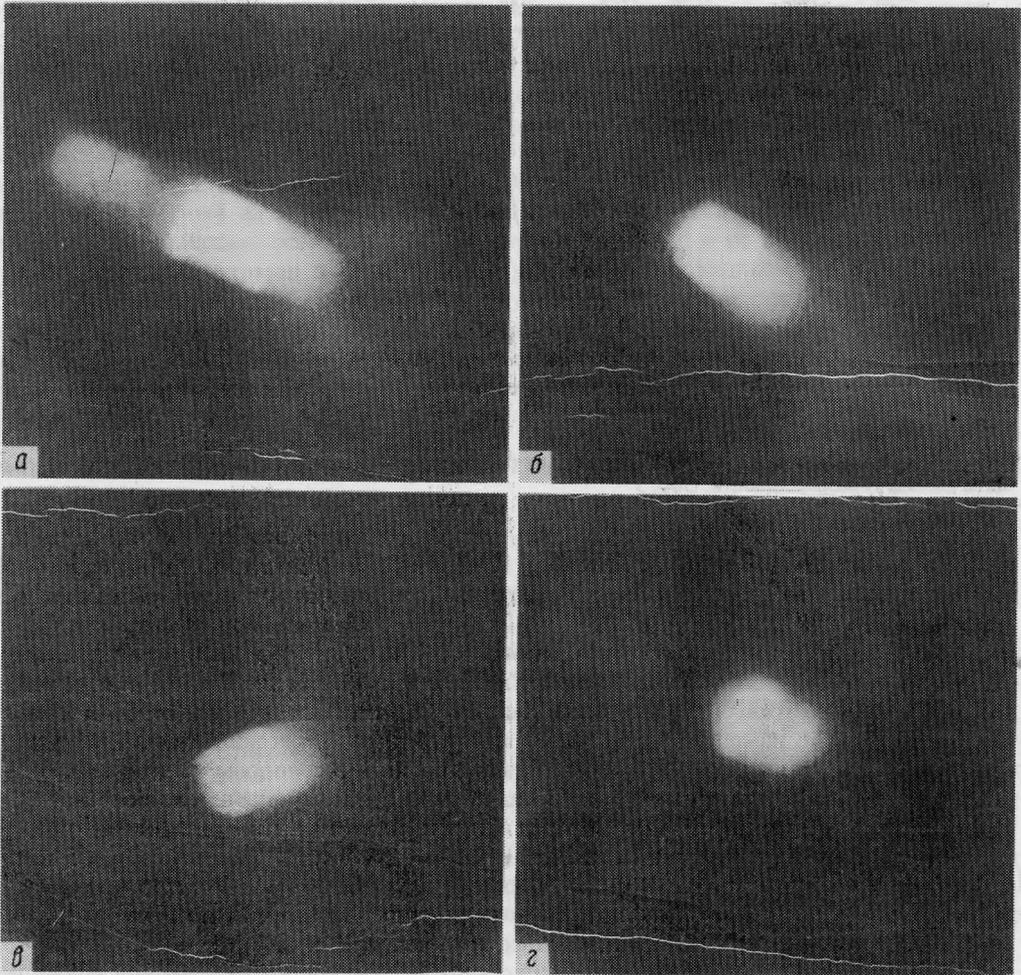


Рис. 2. Рефлексы $\{111\}$ с дополнительными экстрарефлексами типа "шипов" различной интенсивности от граней октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности. Обр. 1-4

полосы присутствует полоса 1282 см^{-1} , ответственная за дефектный центр A — непарамагнитные замещающие атомы азота N_2 [5,8]. Интенсивность ИК-полосы 1282 см^{-1} также различна. ИК-спектр обр. 1 отличается наибольшей интенсивностью полосы 1365 см^{-1} и практически отсутствием полосы 1282 см^{-1} (рис. 1а). Экстраотражения очень сильной интенсивности проявились также на лауэграмме этого образца (рис. 2а). Используя выражение (2), была рассчитана концентрация дефекта $N_{s(100)}$, в предположении, что основная часть примесного азота в этом кристалле алмаза присутствует в виде пластинчатых сегрегаций (плетелетс). Вычисленная концентрация этих дефектов оказалась равной $8 \cdot 10^{15} \text{ пл. см}^{-3}$, что превышает обычно встречающуюся концентрацию $N_{s(100)}$ в кристаллах I разновидности. По мере уменьшения интенсивности экстраотражений типа "шипов" на лауэграммах обр. 2-4 (рис. 2, б-г), на их ИК-спектрах также наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1365 см^{-1} , а интенсивность полосы 1282 см^{-1} заметно возрастает. Сравнительные результаты изучения интенсивностей экстраотражений типа "шипов" и ИК-спектров поглощения для алмазов I разновидности приведены в табл. 1.

Таким образом, в исследованных кристаллах идентифицированы азотные центры в виде $N_{s(100)}$ (ИК-полоса 1365 см^{-1} и дополнительные экстраотражения типа "ши-

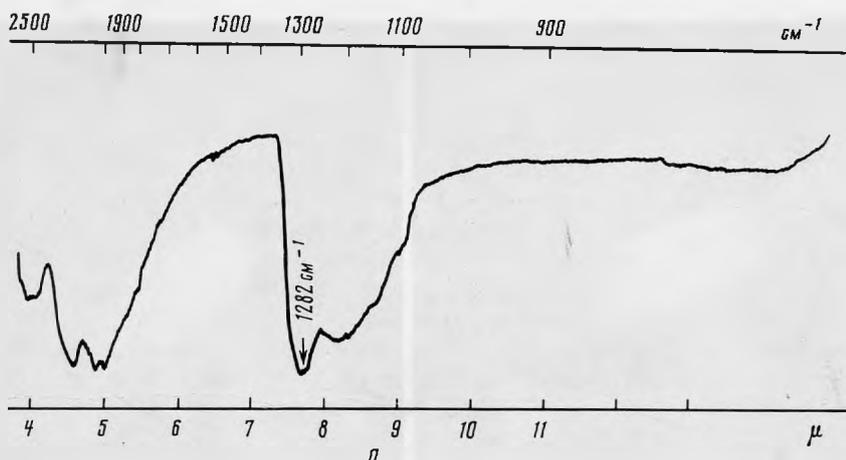


Рис. 3. Спектр поглощения в ИК-области (а) и рефлекс от плоскости {111} (б) кубического кристалла алмаза II разновидности. Обр. 5

пов” на лауэграммах) и N_2 (ИК-полоса 1282 см^{-1}), т.е. центры B_2 и A по [9–10], соответственно. Для октаэдрических кристаллов I разновидности намечается качественная корреляция между концентрацией $Ns_{(100)}$, вычисленной по интенсивности ИК-полосы 1365 см^{-1} , и интенсивностями ИК-полосы 1282 см^{-1} и дополнительных экстраотражений типа ”шипов” на лауэграммах. Следует также отметить, что не всегда наблюдается вариация частоты обсуждаемой ИК-полосы 1365 см^{-1} в интервале $1358\text{--}1370\text{ см}^{-1}$, что связывается с изменением размеров пластинчатых сегрегаций азота в различных кристаллах [5]. В данном случае постоянное проявление полосы с одной и той же частотой (1365 см^{-1}) говорит о том, что несмотря на различную концентрацию $Ns_{(100)}$, размер этих образований во всех четырех исследованных кристаллах примерно одинаковый и соответствует величине в интервале $600\text{--}1000\text{ \AA}$ [6]. Кроме того, имеет место изменение структуры интенсивности самого рефлекса {111}, по мере уменьшения интенсивности дополнительных экстраотражений типа ”шипов”. На лауэграммах обр. 2–4 заметно усиливающееся развитие блочности (рис. 2, б–г).

Разновидность II. Исследованы два кристалла II разновидности с весьма совершенным кубическим габитусом, желтого цвета, весом 0,5 и 0,6 карата (обр. 5 и 6).

На рис. 3, б представлен ИК-спектр обр. 5. Исследованные кристаллы также поглощают в области $7\text{--}9\text{ }\mu$, но в данном случае проявляется только полоса поглощения с максимумом $7,8\text{ }\mu$ (1282 см^{-1}) связанная с концентрацией ассоциированных атомов азота N_2 . В интересующем нас интервале частот ($1358\text{--}1378\text{ см}^{-1}$) полосы поглощения

Таблица I
Результаты оптического и рентгенографического исследования октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности

№ п/п	Интенсивность ИК-полосы 1365 см^{-1}	Проявление ИК-полосы 1282 см^{-1}	Интенсивность дополнительных экстраотражений типа ”шипов”	Концентрация дефекта $\cdot 10^5$
1	23,4	Отсутствует	Сильная	8
2	2,67	Слабая	Средняя	0,9
3	0,64	Средняя	Слабая	0,2
4	0,17	Средняя	Очень слабая	0,05

отсутствуют. Вблизи рефлекса {111} на лауэграммах кристаллов второй разновидности дополнительные экстраотражения типа "шипов" не наблюдаются (рис.3а). Полученные результаты показывают, что ни одно из двух необходимых условий, определяющих структурный дефект в виде $Ns_{(100)}$ (ИК-полоса 1365 см^{-1} и дополнительные экстраотражения типа "шипов"), для кристаллов этой разновидности не выполняется. Следовательно, поглощение алмазов в ИК-области $1358\text{--}1378\text{ см}^{-1}$ и дополнительные экстраотражения типа "шипов" на лауэграммах, действительно связаны с одним и тем же дефектом. Примесный азот, проявляющийся в ИК-спектрах полосой 1282 см^{-1} , в алмазах второй разновидности образует дефекты в виде N_2 , в то время как сегрегации многочисленных атомов в виде $Ns_{(100)}$ для этой разновидности не характерны.

Таким образом, очевидно, что изменение внутреннего строения кристаллов II разновидности (по сравнению с кристаллами I разновидности) приводит не только к появлению не характерного для структурной морфологии алмаза кубического габитуса [3], но и к изменению формы вхождения азота в структуру алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

- 1-2. *Elliot R.I.* Speculation on the centres formed by nitrogen in diamond. — Proc. Phys. Soc., London, 1962.
3. *Соболев Е.В., Бокий Г.Б.* К вопросу о природе экстрарефлексов типа "шипов" на лауэграммах природных алмазов. — Ж. структурн. хим., 1965, № 3.
4. *Соболев Е.В., Лисойван В.И.* О связи экстрарефлексов типа "шипов" в лауэграммах природных алмазов с оптическими свойствами. — ДАН СССР, 1967, № 3.
5. *Kaiser W., Bond W.L.* Nitrogen — a major impurity in common type diamond. — Phys. Rev., 1959.
6. *Evans T., Phall C.* Dislocation loops in diamond. — Phil. Mag., 1962, N 77.
7. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. Наука, 1973.
8. *Хартман П.* Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры. — В кн.: Рост кристаллов, 1967, т.УП.
9. *Клюев Ю.А., Дуденков Ю.А., Непша В.И.* Некоторые особенности условий образования алмазов по формам их роста и распределению примесных оптически активных центров. — Геохимия, 1973, № 7.
10. *Соболев Е.В.* Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза. Тр. ин-та геол. и геофиз. Сиб. отд. АН СССР, 1978, № 403.

УДК 549

В.Г. ФЕКЛИЧЕВ

ПРИРОДНЫЙ ИОННЫЙ ОБМЕН ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ В ГРУППЕ ЭВДИАЛИТА

В некоторых пегматитах и гидротермалитах, залегающих в приконтактовых областях между фойяитами и рисчорритами юкспорского типа в Хибинском щелочном массиве, особенно в районе Лопарского перевала и на г.Эвеслогчорр наблюдаются выделения зонального эвдиалита. Внутренняя часть кристаллических зерен или выделений эвдиалита обычно светло-желтая или розовато-желтая, а их поверхностная корка окрашена в различной интенсивности лиловые тона. Более ранними исследованиями было установлено, отчетливое различие в оптических свойствах внешних и внутренних частей таких выделений эвдиалита как в Ловозерском [1], так и в Хибинском [2] щелочных массивах. Было установлено, что изменение желтого эвдиалита в лиловый идет не только в краях зерен, но и вдоль трещин, и оно сопровождается увеличением светопоглощения и дупреломления, появлением плеохроизма [2]. Причем оптический знак может меняться на противоположный, а может оставаться тем же, что и у неизмененного эвдиалита. Предположительно процесс изменения объяснялся окислением Mn и его продукты были названы оксизвдиалитами и оксизвколитами [1].