УДК 549.211

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА АЛМАЗОВ ИЗ РОССЫПЕЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОГО КРАТОНА

Член-корреспондент РАН В. С. Шацкий¹, В. А. Надолинный^{2,*}, О. П. Юрьева²,
М. И. Рахманова², А. Ю. Комаровских²

Поступило 12.12.2018 г.

Методами ЭПР, ИК и люминесценции проведены исследования кристаллов алмаза из россыпей Исток (25 шт.) и Маят (49 шт.). Общее содержание примесного азота в формах А, В и С (Р1) колеблется от 50 до 1200 ppm. По данным ЭПР спектроскопии установлено присутствие в исследуемых кристаллах азотных С (Р1) и N₃V и азотно-титановых ОК1-, N3- и NU1-примесных центров. Для 18 кристаллов из россыпи Исток в спектрах ЭПР наблюдается азотно-титановый центр N3, но в спектрах люминесценции отсутствует система 440,3 нм, которую ранее относили к проявлению этого дефекта. Более вероятно, что азотно-титановому N3 ЭПР-центру в спектрах люминесценции соответствует электронно-колебательная система 635,7 нм, которая наблюдается только в этих кристаллах. Для кристаллов из россыпи Исток, содержащих ОК1-, N3- и NU1-центры, не обнаружено люминесценции кислородсодержащих центров в области 610–670 нм. Для серии кристаллов из россыпи Маят показана обратная статистика: в 17 образцах наблюдается люминесценция кислородсодержащих центров, но отсутствуют ЭПР и люминесценция центров ОК1, N3 и NU1, что противоречит аргументам ряда авторов о кислородной природе этих дефектов. Для пяти кристаллов из россыпи Маят зарегистрировано вхождение примеси никеля, что указывает на присутствие в этой россыпи кристаллов алмаза ультраосновного парагенезиса.

Ключевые слова: алмаз, россыпи Маят и Исток, кислородные и азотно-титановые центры.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524864466-468>

К настоящему времени накоплен огромный объём информации о примесных центрах в алмазах, их трансформации при высоких *РТ*-параметрах, влиянии на примесные центры пластической деформации, радиационного облучения и т.д. Обнаружено, что пластическая деформация приводит к разрушению А- и В-центров [1, 2], в результате центр В распадается на С- и N₃V-центры [2]. При этом атом азота С-центра находится в состоянии N⁺ за счёт переноса электрона на оборванную связь в ядре дислокации, а спектры ЭПР и фотолюминесценции (ФЛ) N₃V центра уширены из-за искажения структуры алмаза вблизи дислокации [2, 3]. Другим механизмом образования N₃V-центра из центра В является отжиг алмазов при высокой температуре [4]. К числу примесных атомов, характеризующих ультраосновной парагенезис, относится при-

месь никеля [5, 6]. В фотолюминесценции природных алмазов проявляются такие азотно-никелевые центры, как S2, S3 и 523,2 нм, содержащие наряду с атомом никеля два и три атома азота [6]. Титан, выступающий в качестве геттера примеси азота при синтезе алмазов, также входит в структуру природных алмазов. Установлена структура трёх азотно-титановых центров: N3, ОК1 и NU1 [7, 8]. Все эти центры наблюдаются в спектрах ЭПР и ФЛ. Известно вхождение в структуру алмаза и кислорода [9]. Это так называемые кислородсодержащие алмазы, в спектрах ФЛ которых проявляется система эквидистантных полос в области 610–670 нм с чередованием через 0,31–0,32 эВ.

В данной работе методами фотолюминесценции, ЭПР- и ИК-спектроскопии были изучены 25 образцов алмаза кубического габитуса, III разновидности согласно классификации Ю.Л. Орлова из россыпи Исток и 49 кривогранных кристаллов I разновидности из россыпи Маят. ИК-спектры поглощения были получены на FTIR BRUKER VERTEX 70 спектрометре, снабжённом микроскопом HYPERON 2000, в области 680–7000 см⁻¹. Фотолюминесценция регистрировалась при трёх длинах волн возбужде-

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

*E-mail: spectr@niic.nsc.ru

ния: 313 нм (ртутная лампа ДРТ 230, фильтр УФС 2), 405 нм и 532 нм (лазерные светодиоды) в области 400–850 нм при температуре 80 К с помощью спектрометра ДФС-24. ЭПР-спектры снимались на спектрометре E-109 фирмы “Varian” в X- и Q-диапазонах частот при температуре 300 К.

Кристаллы алмаза кубического габитуса из россыпи

Исток. Анализ ИК-спектров кристаллов алмаза из россыпи Исток показал, что примесный азот находится в А-, В- и С-формах. Общее содержание примесного азота в них колеблется в пределах от 56 до 1200 ppm. По данным ФЛ, в 18 из 25 кристаллов кубического габитуса наблюдается электронно-колебательная система (ЭКС) 635,7 нм [10], в 13 кристаллах присутствуют азотно-титановые центры с эмиссией S1 (OK1 в спектрах ЭПР), и в одном из этих кристаллов наблюдается ЭКС с бесфоновой линией (БФЛ) 440,3 нм, ответственная за проявление парамагнитного азотно-титанового центра NU1 со структурой расщеплённой по $\langle 100 \rangle$ межузельной конфигурации [8]. По данным ЭПР в вышеперечисленных 18 кристаллах регистрируется азотно-титановый центр N3. Но в отличие от ранее изученных кристаллов алмаза октаэдрического габитуса [8], в кубах из россыпи Исток не регистрируется оптическая система с БФЛ 440,3 нм, ранее отнесённая к проявлению азотно-титанового центра N3. В работе [10] отмечалось, что в кристаллах кубического и кубо-октаэдрического габитуса из других месторождений регистрируются в спектрах ЭПР центры OK1 и N3, а в люминесценции оптические системы S1 и 635,7 нм. Слабая оптическая система с БФЛ 440,3 нм отмечалась только в пяти кристаллах. Наблюдаемый экспериментальный факт отсутствия ЭКС 440,3 нм в люминесценции кубических кристаллов из россыпи Исток можно объяснить двумя гипотезами. Первая заключается в том, что ЭКС 440,3 нм относится к другому центру, а N3 центр в ЭПР проявляется в люминесценции оптической системой 635,7 нм. Второе объяснение наблюдаемых экспериментальных результатов заключается в возможности тушения люминесценции 440,3 нм за счёт переноса возбуждения на другие центры.

Кристаллы алмаза из россыпи Маят. Проведённые исследования показали, что согласно физической классификации алмазы I разновидности из россыпи Маят относятся к типу IaAB, т.е. азот присутствует в форме С-, А- и В-дефектов. Общее содержание азота в образцах не превышает 640 ppm. В спектрах ФЛ при возбуждении $\lambda = 405$ нм доминировала система голубого свечения N_3V -центров (в 47 образцах), интенсивность которой в большинстве случаев была

значительно выше средней. Часто она сопровождалась центрами N3 (в 29 образцах) и 490,7 нм (в 29 образцах), возникающими в процессе постростовой пластической деформации кристаллов. Центры с участием никеля S2, S3 и 523,2 нм [5, 6], характерные для ультраосновного парагенезиса, были зарегистрированы только в 5 из 49 изученных кристаллов. Наряду с центрами, структура которых точно определена: 575 (NV^0 , 7 образцов.), 637 (NV^- , 11 образцов) и 741 нм, GR1 (V^0 , 14 образцов), в 17 кристаллах, окрашенных в коричневатые тона, зарегистрирована ФЛ в виде системы эквидистантных полос в области 610–670 нм, относящаяся к проявлению кислородсодержащего центра [9]. О наблюдении такой серии полос в этой области спектра ФЛ в коричневых кристаллах алмаза с красной люминесценцией сообщалось в ряде других работ [11, 12]. Что касается природы центра, то авторы [9] описанный вид спектра в области 610–670 нм связывают с вхождением атомов кислорода в замещающее положение. Методом масс-спектрометрии доказано вхождение кислорода в решётку алмаза [13]. Теоретические расчёты с помощью метода DFT показали [14], что энергетически выгодными структурами кислородных центров являются замещающий кислород и кислород в сочетании с вакансией и атомом водорода. Как было отмечено выше, в 17 кристаллах из россыпи Маят нами зафиксирована люминесценция кислородсодержащих центров, но ни в одном из них не обнаружены ЭПР-центры OK1 и N3, а также их оптические аналоги S1, 440,3 нм и 635,7 нм. Хотя в работе [15] наблюдалась люминесценция центра S1 и центров в области 610–670 нм в одном кристалле, это не является доказательством кислородной природы центров OK1 и N3.

Таким образом, проведённые исследования кристаллов алмаза из россыпей Исток и Маят позволили выявить ряд особенностей примесного состава алмазов I и III разновидностей. Установлено, что для кристаллов кубического габитуса из россыпи Исток характерно проявление в ЭПР и фотолюминесценции центров OK1 и N3. Природа этих центров обусловлена вхождением примеси титана в структуру алмаза. Кроме этого, было установлено, что азотно-титановый центр N3 коррелирует в ФЛ с оптической системой 635,7, а не с 440,3 нм. Для россыпи Маят в 17 кристаллах из 49 наблюдается люминесценция кислородных центров в виде серии полос в области 610–670 нм, а также отсутствие ЭПР-центров OK1 и N3, что опровергает ранее выдвинутую гипотезу об участии в структуре этих центров атомов кислорода.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке проекта 0300–2018–0023 Комплексной программы ФНИ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербакова М.Я., Соболев Е.В., Надолинный В.А. // ДАН. 1975. Т. 225. № 33. С. 566–568.
2. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Pokhilenko N.P. // Lithos. 2009. V. 112. P. 865–869.
3. Rakhmanova M.I., Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Pokhilenko N.P., Logvinova A.V. // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. P. 51–56.
4. Kupriyanov I.N., Pal'yanov Yu.N., Kalinin A.A., Borzdov Yu.M., Efremov A.V. In: Book of Abstracts of 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides. B. 2007. P. 33.
5. Надолинный В.А., Афанасьев В.П., Похиленко Н.П., Юрьева О.П., Елисеев А.П. // ДАН. 1995. Т. 341. № 4. С. 516–519.
6. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y. // Crystals. 2017. V. 7. P. 237.
7. Nadolinny V.A., Yuryeva O. P., Shatsky V. S., Stepanov A.S., Golushko V.V., Rakhmanova M.I., Kupriyanov I.N., Kalinin A.A., Palyanov Y.N., Zedgenizov D.A. // Appl. Magn. Res. 2009. V. 36. № 1. P. 97–108.
8. Nadolinny V.A., Yuryeva O. P., Rakhmanova M.I., Shatsky V.S., Palyanov Y. N., Kupriyanov I.N., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L. // Eur. J. Mineral. 2012. V. 24. P. 645–650.
9. Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L., Rondeau B., Breeding C.M., Vollstaedt H. // Diamond & Related Materials. 2008. V.17. P. 340–351.
10. Nadolinny V., Palyanov Y., Yuryeva O., Zedgenizov D., Rakhmanova M., Kalinin, A. Komarovskikh A. // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 212. № 11. P. 2474–2479.
11. Jorge M.I.B., Pereira M.E., Thomaz F., Davies G., Collins A.T. // Portugal Phys. 1983. V. 14. P. 195–210.
12. Pereira M.E., Jorge M.I.B., Thomaz M.F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. № 7. P. 1009–1015.
13. Shiryayev A.A., Wiedenbeck M., Hainschwang T. // J. Phys.: Condensed Matter. 2010. V. 22. № 4. P. 045801.
14. Thiering G., Gali A. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. № 12. P. 125202.
15. Titkov S.V., Mineeva R.M., Zudina N.N., Sergeev A.M., Ryabchikov I.D., Shiryayev A.A., Speransky A.V., Zhikhareva V.P. // Phys. and Chem. Minerals. 2014. V. 42. № 2. P. 131–141.

FEATURES OF THE IMPURITY COMPOSITION OF DIAMONDS FROM PLACERS OF THE NORTHEASTERN SIBERIAN CRATON

Corresponding Member of the RAS V. S. Shatsky¹, V. A. Nadolinny², O. P. Yuryeva²,
M. I. Rakhmanova², A. U. Komarovskikh²

¹Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation

Received December 12, 2018

Diamond crystals from the Istok (25 crystals) and Mayat (49 crystals) placers were studied using the EPR-, IR-, and luminescence methods. The total content of impurity nitrogen in forms of A-, B-, and C (P1)-centers ranges from 50 to 1200 ppm. According to the EPR-spectroscopy, the presence of nitrogen C(P1), N3V nitrogen-titanium OK1, N3, NU1 impurity centers was established in the investigated crystals. Crystals from the Istok placer contain the OK1, N3, NU1 centers, but luminescence attributed to the oxygen-containing centers is absent in the region of 610–670 nm. For the Mayat placer crystals, the reverse situation was observed. The luminescence ascribed to the oxygen-containing centers was detected for 17 crystals, but there were no OK1, N3 and NU1 centers according to the EPR- and luminescence. This result contradicts the arguments of a number of authors about the oxygen nature of these defects. For 5 crystals from the Mayat placer, the nickel impurity was registered. This indicates the presence of ultrabasic paragenesis diamond crystals in this placer.

Keywords: diamond, Mayat and Istok placers, oxygen- and nitrogen-titanium centers.