

Ю. Л. ОРЛОВ, Г. С. БУБЕРМАН

**К ХАРАКТЕРИСТИКЕ АЛМАЗОВ,  
ПО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ОТНОСЯЩИХСЯ  
К ПРОМЕЖУТОЧНОМУ ТИПУ**

Разделение алмазов на типы по физическим свойствам впервые было сделано Робертсоном и др. (Robertson et al., 1934), которые обратили внимание на отличие некоторых их свойств и выделили алмазы типов I и II. Позднее Кайзер и Бонд (Kaiser, Bond, 1959) установили, что алмазы, относящиеся к разным типам, резко отличаются по содержанию примеси азота. В связи с этим алмазы типа I иногда называют азотными, а алмазы типа II — безазотными. В результате многих работ были детально изучены свойства алмазов этих двух типов и уточнены их отличительные черты. Было предположено подразделить алмазы типа I на подтипы Ia и Ib, которые отличаются один от другого оптическими спектрами поглощения и спектрами ЭПР (Dyer et al., 1965). Среди алмазов типа II были обнаружены образцы, обладающие полупроводниковыми свойствами, в связи с чем алмазы этого типа были подразделены на два подтипа: IIa и IIб. Из них алмазы подтипа IIa обладают таким же удельным сопротивлением, как и алмазы типа I, а алмазы подтипа IIб имеют полупроводниковые свойства (Custers, 1952).

Кроме того, были выявлены алмазы, которые не могут быть отнесены ни к одному из указанных типов, так как по границе фундаментального поглощения в ультрафиолетовой области они занимают промежуточное положение по сравнению с алмазами типов I и II.

Эти алмазы выделяют в промежуточный тип. Алмазы промежуточного типа представляют большой интерес, но им не уделялось большого внимания, и детальность исследования их физических свойств, а также морфологических и текстурных особенностей меньше, чем алмазов типов I и II.

Нами отобрано 570 якутских алмазов, у которых край поглощения в ультрафиолетовой области находился ниже 2900 Å. Таким образом, они могли быть алмазами либо типа II, либо промежуточного типа. Результаты исследования этих алмазов приводятся ниже.

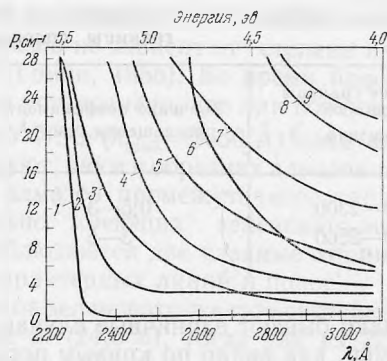
**Спектры поглощения в ультрафиолетовой области**

Как известно, алмазы типа I непрозрачны для ультрафиолетовых лучей с длиной волны менее 3000 Å, а алмазы типа II прозрачны до 2250 Å. Граница сплошного поглощения алмазов промежуточного типа находится между 2250—3000 Å. В последние годы установлено, что среди алмазов, относимых к промежуточному типу на основании положения края поглощения в ультрафиолетовой области, нередко встречаются кристаллы, в спектрах поглощения которых наблюдается четко выраженная структура в области

2250—2400 Å. Ю. А. Клюев и др. (1969) предложили выделить эти алмазы в самостоятельный тип III. По мнению некоторых исследователей, эта особенность спектров поглощения обусловлена структурным дефектом, обозначенным как центр N9, создаваемым примесью азота в сочетании с петельчатыми дислокациями. Если этот дефект отсутствует, и поглощение связано с примесью азота в форме ассоциаций N<sub>2</sub> или пластинчатых сегрегаций азота (плейтелетс), край поглощения, как показывают исследования, определяется концентрацией примеси азота, находящегося в этих формах. При концентрациях азота в форме N<sub>2</sub> или пластинчатых сегрегаций, достигающих 10<sup>20</sup> атом/см<sup>3</sup>, край поглощения находится в области 3000—3200 Å, что дает основание относить эти алмазы к типу I. При меньших концентрациях примеси азота в этих формах край поглощения смещается в более коротковолновую область, что позволяет относить эти алмазы к промежуточному типу. Выделение кристаллов с дефектным центром N9 в самостоятельный тип или группу алмазов промежуточного типа, по нашему мнению, оправдано. Ниже мы рассмотрим характер спектров поглощения алмазов промежуточного типа, в которых примесь азота находится в более обычной форме, а именно N<sub>2</sub> и плейтелетс.

Исследование спектров поглощения кристаллов производилось при комнатной температуре на спектрофотометре типа СФ-4А. Из 570 исследованных алмазов только 5 (около 1%) оказались совершенно прозрачными до 2250 Å. Они с полным основанием могут быть отнесены к типу II. Остальные алмазы распределялись в условно выделенные по степени прозрачности четыре группы следующим образом: с границей поглощения между 2250—2300 Å 25%, 2300—2500 Å 23%, 2500—2700 Å 23% и 2700—2900 Å 28%. Кривые, показывающие характер поглощения алмазов с разным положением границы сплошного поглощения, приведены на рис. 1. Как видно, у алмазов промежуточного типа не наблюдается абсолютной прозрачности до той линии

Рис. 1. Характер кривых поглощения в ультрафиолетовой области алмаза типа II и алмазов промежуточного типа. Кривая I соответствует алмазу типа II, остальные кривые — алмазам промежуточного типа



спектра, от которой начинается сплошное поглощение; раньше начинается неполное поглощение. Вполне очевидна закономерность: чем больше граница сплошного поглощения сдвигается в длинноволновую сторону, тем интенсивнее поглощение в области 3000—3100 Å. Как известно, поглощение при 3065 Å прямо пропорционально содержанию примеси азота (Kaiser, Bond, 1959). Таким образом, положение границы сплошного поглощения в интервале 2250—3000 Å также отражает концентрацию примеси азота. Это подтверждается и расчетом содержания азота по поглощению в инфракрасной области при 7,8 мк (1282 см<sup>-1</sup>) по формуле  $n = 3,3 \cdot 10^{-5} N \alpha$  (Kaiser, Bond, 1959), где  $N = 1,77 \cdot 10^{23}$  — количество атомов в 1 см<sup>3</sup> алмаза;  $\alpha$  — коэффициент поглощения при 7,8 мк. Для определения содержания азота в алмазах промежуточного типа с разным положением границы

Содержание примеси азота, рассчитанное по поглощению

№ образца	Коэффициент поглощения при 7,8 мк	Концентрация азота, атом/см <sup>3</sup>	Край поглощения в ультрафиолетовой области (λ края)
77	0,36	$2 \cdot 10^{18}$	2300
80	0,70	$4 \cdot 10^{18}$	2400
131	1,80	$10^{19}$	2400
54	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	2430
282	5,1	$3 \cdot 10^{19}$	2870

сплошного поглощения был измерен коэффициент поглощения при 7,8 мк у пяти образцов (табл. 1).

Кривые поглощения пяти исследованных алмазов в ультрафиолетовой области приведены на рис. 2. Из этих кривых видно, что граница сплошного поглощения у сбр. 80 и 131 находится у 2400 Å, но у сбр. 131 частичное поглощение в более длинноволновой части спектра интенсивнее, чем у сбр. 80. Содержание азота в сбр. 131 несколько выше, чем в сбр. 80. Возможно, что интенсивность частичного поглощения до границы сплошного поглощения в какой-то степени также определяется концентрацией примеси азота.

Как уже отмечалось, значение коэффициента поглощения при 3065 Å ( $P_{\lambda_{3065}}$ ) прямо пропорционально содержанию азота (Kaiser, Bond, 1959). Нами статистически установлено, что значение  $P_{\lambda_{3065}}$  колеблется в определенных пределах в зависимости от положения границы сплошного поглощения (табл. 2).

Таблица 2

Значение коэффициента поглощения при 3065 Å ( $-P_{\lambda_{3065}}$ ) в зависимости от положения границы сплошного поглощения

Положение границы сплошного поглощения, Å	Значение коэффициента поглощения, см <sup>-1</sup>	Положение границы сплошного поглощения, Å	Значение коэффициента поглощения, см <sup>-1</sup>
2260—2300	0,5—3	2500—2700	5—9
2300—2500	3—5	2700—2950	10

Однако бывают единичные случаи, когда эти соотношения нарушаются. Например, как видно по кривым поглощения (рис. 1 и 2), интенсивность поглощения в области 3000—3100 Å не всегда выше у тех кристаллов, у которых граница сплошного поглощения больше сдвинута в длинноволновую часть спектра. У сбр. 54 (см. рис. 2) с λ края = 2440 Å поглощение в области 3000—3100 Å ниже, чем у сбр. 131, 80 и 77, у которых λ края находится в интервале 2300—2400 Å. Возможно, что граница сплошного поглощения более устойчиво коррелируется с содержанием примеси азота, чем интенсивность поглощения при 3065 Å (см. табл. 1).

Характер поглощения алмазов промежуточного типа в области 2250—2950 Å позволяет сделать вывод, что для ориентировочного определения содержания в них примеси азота можно использовать интенсивность интегрального пропускания всего потока, охватывающего этот интервал спектра. Максимальное пропускание будет наблюдаться у алмазов типа II и у тех, у которых граница сплошного поглощения находится в области 2250—

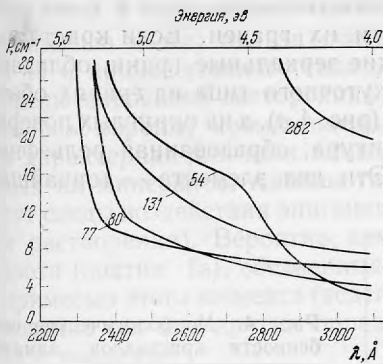


Рис. 2. Характер кривых поглощения в ультрафиолетовой области алмазов промежуточного типа с разным содержанием азота, определенного по степени поглощения в инфракрасном спектре при  $7,8 \text{ мк}$  ( $1280 \text{ см}^{-1}$ ). Номера кривых соответствуют номерам алмазов, указанным в табл. 1

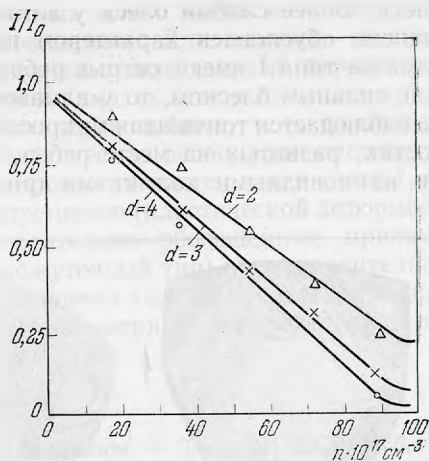


Рис. 3. Номограмма приблизительного определения содержания примеси азота по интегральному пропусканию потока лучей в диапазоне  $2250\text{--}2950 \text{ Å}$

$2300 \text{ Å}$ . Если граница сплошного поглощения сдвигается к длинноволновой части, то интенсивность интегрального пропускания соответственно уменьшается.

На рис. 3 приведена номограмма, построенная на основании исследования трех пластин алмаза толщиной 2, 3 и 4 мм. По этой номограмме можно ориентировочно определить содержание примеси азота, исходя из значения  $I/I_0$  (отношение интенсивности падающего и выходящего светового потока в интервале  $2250\text{--}2950 \text{ Å}$ ) и толщины пластины  $d$ .

Фотолуминесценция алмазов не зависит от степени их прозрачности для ультрафиолетовых лучей (Гомон, 1955). Во время просмотра свечения алмазов промежуточного типа установлено, что при возбуждении люминесценции источником с фильтром УФС-3 ( $\lambda_{\text{max}} = 3650 \text{ Å}$ ) одни алмазы люминесцируют, а другие не люминесцируют, как и в образцах алмазов типа I. Однако подсчеты показали, что среди алмазов промежуточного типа значительно больше кристаллов, визуально имеющих зеленовато-желтую люминесценцию, в спектрах которой наблюдаются две главные линии  $4152$  и  $5033 \text{ Å}$  с системой сопровождающих характерных линий и полс.

Так, из 151 алмаза промежуточного типа зеленовато-желтое свечение имели 46 (30,7%), синее и голубовато-синее 37 (24,6%), тогда как из 228 алмазов типа I зеленовато-желтое свечение обнаружили только 12 (6%), а синее 58 (25,4%). Таким образом, для алмазов промежуточного типа, т. е. алмазов с незначительной примесью азота, характерно одновременное присутствие центров люминесценции  $415$  и  $503$ . Если из большого количества алмазов отобрать кристаллы, люминесцирующие характерным зеленовато-желтым цветом, то подавляющее большинство их оказывается алмазами промежуточного типа.

**Внешние особенности и текстура алмазов промежуточного типа.** При сравнении алмазов промежуточного типа друг с другом и с алмазами типов I и II установлено, что все алмазы промежуточного типа независимо от нахождения границы сплошного поглощения по форме кристаллов и морфологическим особенностям тождественны алмазам типа II и стиличаются от алмазов типа I. Все они первично бесцветные, со слабым, почти стекляннным тускловатым блеском в отличие от алмазов типа I, которые, как правило, имеют в различной степени выраженный золотисто-желтый нацвет и яркий

блеск. Более слабый блеск у алмазов промежуточного типа в известной степени обусловлен характером поверхности их граней. Если кристаллы алмазов типа I имеют острые ребра и гладкие зеркальные грани, обладающие сильным блеском, то у алмазов промежуточного типа на гранях обычно наблюдается тончайшая микрослоистость (рис. 4, а), а на округлых поверхностях, развитых на месте ребер, — скульптура, образованная рельефными клиновидными холмиками (рис. 4, б). Эти два элемента — тончайшая

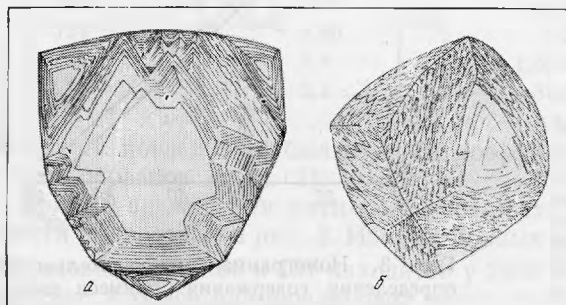


Рис. 4. Морфологические особенности кристаллов алмазов промежуточного типа

а — уплощенный октаэдр с тонкой микрослоистостью на гранях; б — кристалл комбинационной формы с характерной скульптурой на кривогранных поверхностях

микрослоистость граней  $\{111\}$  и клиновидные холмики на округлых поверхностях — специфические скульптурные особенности алмазов промежуточного типа. Что касается кристаллографической формы алмазов этих типов, то она может быть весьма разнообразной, как и у алмазов типа I. Среди алмазов промежуточного типа встречаются правильные и в различной степени искаженные октаэдры со ступенчато-пластинчатым моно- и полицентрическим развитием граней. Нередко у кристаллов ребра замещены кривогранными поверхностями и в связи с этим они имеют комбинационную форму октаэдра и додекаэдроида (рис. 4, б). Характерно преобладание искаженных форм неправильного габитуса.

Исследование пластин, вырезанных из алмазов промежуточного типа, в поляризационном микроскопе при скрещенных николях показывает, что их кристаллы не имеют зонального строения по октаэдру, как алмазы типа I; в них видно либо равномерно светлое поле с черными изогнутыми изогирями, либо очень специфическая картина двупреломления, в виде решетки, подобной той, которая наблюдается в микроклинах<sup>1</sup>.

Если сравнить по физическим свойствам алмазы промежуточного типа и алмазы типов I и II, то можно увидеть, что алмазы промежуточного типа во многом близки алмазам типа II и отличаются от алмазов типа I. Так, алмазы промежуточного типа резко отличаются от алмазов типа I по характеру и интенсивности фотопроводимости и похожи на алмазы типа II (Dehnam et al., 1967). По счетным свойствам алмазы промежуточного типа также близки алмазам типа II (Орлов, Афанасьева, 1966). Как и последние, они не дают или дают очень слабые экстраотражения в рентгеновских лучах в отличие от алмазов подтипа Ia.

Таким образом, можно сделать вывод, что алмазы подтипа IIa, промежуточного типа и подтипа Ia составляют единый генетический ряд с последовательным повышением содержания примеси азота. Примесь азота, очевидно, начиная с определенного количества ( $\sim 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>), вызывает изменение текстуры кристаллов, чем и объясняется то, что алмазы промежуточного типа, содержащие меньше азота, чем алмазы типа I, близки по текстуре морфологии и физическим свойствам алмазам типа II. Мнение некоторых исследователей о резко отличных процессах образования алма-

<sup>1</sup> См. статью Ю. Л. Орлова и Н. А. Татьяниной «Узоры двупреломления и их происхождение в кристаллах алмаза» в настоящем сборнике.

зов типа I (азотных) и типа II (безазотных или с очень незначительной примесью азота) нельзя считать обоснованными. Для алмазов типов I и II и промежуточного типа устанавливается гождественный парагенезис. Среди включений посторонних минералов в алмазах всех этих типов наблюдались пиропы, хромшпинелид, хромдиопсид и оливин, т. е. одинаковая и характерная для всех алмазов парагенетическая ассоциация сингенетических им минералов. Алмазы типов II и промежуточного, как и типа I, несут следы воздействия эпигенетических процессов (пластической деформации и растворения). Вероятно, алмазы, относительно обогащенные примесью азота (подтип Ia), обедненные им (промежуточный тип) и с незначительной примесью этого элемента (подтип Iа) образуются в одном процессе, и возникновение тех или других определяется неравномерным распределением азота в расплаве.

#### Литература

- Гомон Г. О. О люминесценции и поглощении света алмазом. — Докл. АН СССР, 1955, 105, № 4.
- Орлов Ю. Л., Афанасьева Е. А. О происхождении алмазов I и II типов и причинах отличия их физических свойств. — Труды Мин. музея, 1966, вып. 17.
- Клюев Ю. А., Рыков А. Н., Дуденков Ю. А., Зубков В. М. Спектры поглощения алмазов промежуточного типа. — Докл. АН СССР, серия матем.-физ., 1969, 189, № 4.
- Custers I. F. H. Unusual phosphorescence of diamond. — Physica, 1952, 18, № 8—9.
- Denham P., Lightowers F. C., Dean P. Y. Ultraviolet Intrinsic and Extrinsic photoconductivity of natural diamond. — Phys. Rev., 1967, 161.
- Dyer H. B., Raal F. A., L. du Preez and Loubser J. H. N. Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in Diamond. — Phil. Mag., 1965, 11, № 112.
- Kaiser W., Bond W. L. Nitrogen — a major impurity in common type I diamond. — Phys. Rev., 1959, 115.
- Robertson R., Fox J. J., Martin A. E. Two types of diamonds. — Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, 232, 1934.