

# ПОВЕДЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ 490.7 и 415 нм И ИХ ЭПР АНАЛОГОВ ПРИ Р,Т- ОБРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

В.А. Надолинный, О.П. Юрьева

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, РОССИЯ  
spectr@che.nsk.su

Несмотря на то, что среди природных алмазов существует лишь небольшой процент бездислокационных кристаллов, в литературе практически отсутствует информация о взаимодействии дислокаций с азотными центрами. Обнаруженный тип азотных центров в виде разделенной двумя углеродами пары атомов азота в коричневых алмазах типа IaA – центр W7, является практически единственно доказанным случаем взаимодействия дислокаций с А-центрами в алмазах IaA типа. В настоящем сообщении представлен детальный анализ спектров ЭПР и люминесценции натуральных алмазов IaV и IaA типов со следами пластической деформации и влияние Р, Т обработки на трансформацию азотных дефектов в этих кристаллах.

**Алмазы типа IaV со следами пластической деформации.** Образцы типа IaV представляли 3 кристалла из трубки Удачная и 60 кристаллов из месторождения в провинции Слэйв, Канада. В их ИК спектрах доминировали В1 и В2 центры с небольшой примесью азотных А и N<sup>+</sup> центров. Спектры ФЛ в голубой области характеризовались интенсивной системой N3, в которой пиковая интенсивность бесфоновой линии (БФЛ) 415.2 нм значительно занижена по сравнению с фоновой полосой; самопоглощение в БФЛ маловероятно. Найдено, что в таких кристаллах N3 сопровождается группой слабых узких БФЛ 407.8, 409.0 и 411,1 нм, среди них наиболее интенсивна линия 409.0 нм (см. Рис. 1а). Интенсивность БФЛ 415 и 409 нм при освещении красным светом (77 К) возрастает на 5-10%.

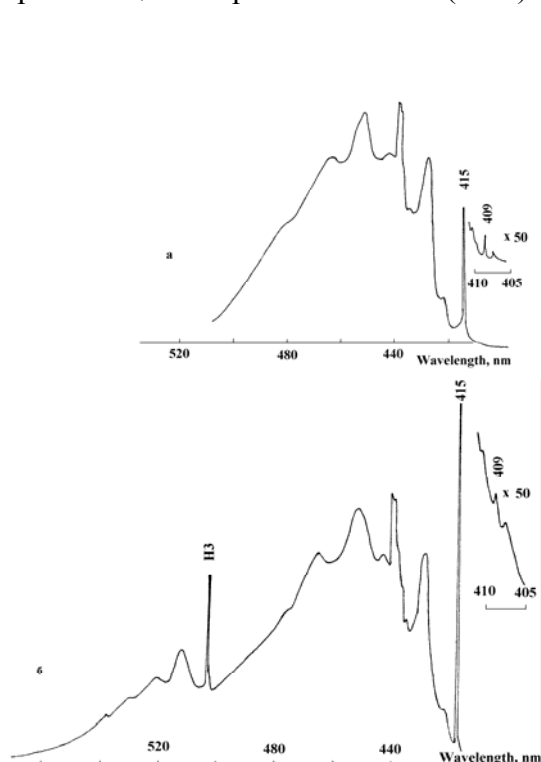


Рис. 1. Спектры люминесценции алмаза типа IaV.  
а – до, б – после Р,Т - обработки  
обработки.

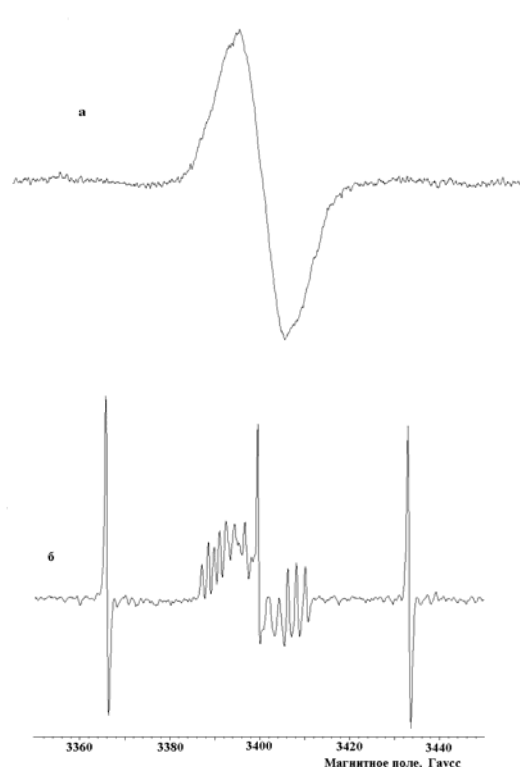


Рис.2. Спектры ЭПР алмаза типа IaV  
а – до, б – после Р,Т -

При комнатной температуре в ЭПР спектрах наблюдается только широкая линия P2 с  $g = 2,0031$  и  $\Delta H_{1/2} = 11.5$  Гаусс, на которую не влияло освещение кристаллов (см. Рис. 2а). При 77 К широкая P2 линия исчезала, однако возбуждение светом  $\lambda < 380$  нм приводило к ее восстановлению и к появлению дополнительного P1 ЭПР спектра и узкой одиночной линии с  $g = 2.0027$  и  $\Delta H_{1/2} = 1$  Гаусс. Динамика изменения интенсивности спектра ЭПР P2 центра при возбуждении УФ и красным светом была изучена при 77 К.

НРНТ отжиг изученных алмазов выполнялся в две стадии: 1) при 7 ГПа и  $1850^\circ\text{C}$  в течение 12 час. и 2) при 7 ГПа и  $2000^\circ\text{C}$  в течение 12 час. На первой стадии отжига отмечалось снижение эффекта фотовозбуждения на спектр ЭПР и появление слабого P1 сигнала при комнатной температуре в отсутствие возбуждения. Второй отжиг приводит к исчезновению широкой P2 линии и одновременно к наблюдению интенсивного P1 центра и центра P2 с разрешенной СТС. Ширина отдельных линий для обоих центров равняется 0.46 Гаусса (см. Рис. 2б).

В спектрах ФЛ вторая стадия отжига вызывает некоторый спад в интенсивности голубой полосы в целом и заметное возрастание пиковой интенсивности БФЛ 415 нм со снятием эффекта ее уширения. Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности линии 409.0 нм и появление довольно интенсивной НЗ системы (см. Рис.1б). Последняя, вероятно, ответственна за зеленоватую окраску отожженного кристалла.

После второй стадии отжига весьма драматические изменения наблюдаются в ИК спектрах: интенсивности всех оптических систем от азотных центров уменьшаются в два-три раза.

**Алмазы типа IaA со следами пластической деформации.** При изучении коллекции (500 шт.) алмазов провинции Слэйв (Канада) нами была выделена группа кристаллов (~15%) со следами пластической деформации, как правило, окрашенных в коричневые и зеленоватые

тона, которые имели один тип свечения: голубое ядро, окруженное зеленой оболочкой. Часто она имела вид штрихов, характерных для линий скольжения, в других случаях была достаточно объемной. В их ИК спектрах присутствовали полосы  $1282$ ,  $1175$  и  $1130\text{ см}^{-1}$ . В спектрах ЭПР наблюдался центр P1, разделенные азотные пары W7 и одиночная линия с  $g = 2.0027$ .

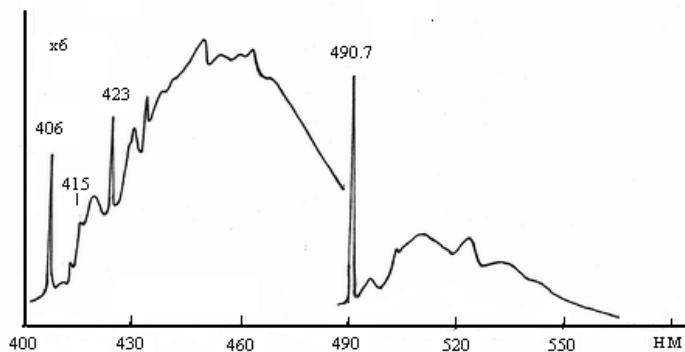


Рис. 3. Спектр люминесценции алмаза с типом свечения- голубое ядро, окруженное зеленой оболочкой.

и  $\Delta H_{1/2} = 1$  Гаусс от свободных связей в ядре дислокаций. В спектрах ФЛ (Рис.3) таких кристаллов доминирует система 490.7 нм (с участием, по нашей оценке, фононов с энергией 68, 93, 114, 158, 165 мэВ). Как правило, она сопровождается системами НЗ и Н4 различной степени интенсивности. Детальное исследование спектра в голубой области позволило нам впервые выделить слабые системы 406 и 423 нм. В случае, когда они не маскировались более интенсивным центром 415 нм, установлено участие фононов: для центра 406 нм – 46, 82, 93, 160 мэВ, для центра 423 нм – 40, 65, 93, 128, 165 мэВ. В спектрах поглощения все три центра проявлялись как довольно слабые линии. Наши наблюдения показывают, что системы 406 и 423 нм всегда сопровождают центр 490.7 нм, однако корреляция между их интенсивностями

не была установлена. Более того, облучение образцов электронами дозой  $6 \times 10^{17}/\text{см}^2$  приводит к значительному росту интенсивности системы 490.7 нм без изменения таковой

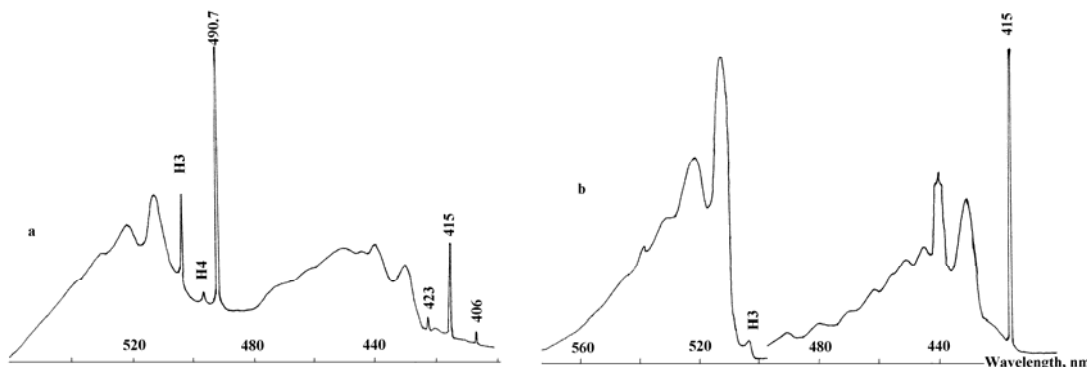


Рис.4. Люминесценция IaA алмаза: а – до, б – после Р,Т - обработки

в системах 406 и 423 нм. Облучение также вызывает тушение систем N3 и N3, и общий вид спектра становится близок к спектру на Рис.3. Параллельные исследования оптических и ЭПР спектров показало, что центр 490.7 нм имеет ЭПР аналог в виде одиночной узкой линии с  $g=2.0027$ .

Р,Т обработка IaA алмазов выполнялась при 7 ГПа,  $1850^\circ\text{C}$  в течение 12 час. В отожженных кристаллах исчезли в ЭПР спектрах W7 центр и одиночная линия от свободных связей, в оптических - системы 490.7, 406, 423 нм и N4. Цвет Р,Т обработанных алмазов изменился на зеленый или желто-зеленый, что связано с значительным ростом интенсивности зеленого свечения (в некоторых случаях более, чем на два порядка). Существенно возросла также и интенсивность системы N3, и спектры ФЛ приобрели форму, показанную на Рис.4б. Примечательным является сильное уширение БФЛ 503.2 нм.

**Выводы.** Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Пластическая деформация в алмазах типа IaB разрушает высокоагрегированные формы V1 азота, создавая P1 и P2 центры. Ионизованные состояния центров, находящихся в непосредственной близости от дислокаций, возникают благодаря переносу заряда от азотных дефектов на оборванные связи (ОС) в ядре дислокации. При отжиге IaB алмазов дислокации, продвигаясь по объему кристалла, продолжают разрушать сложные азотные дефекты (A, V1), создавая более простые азотные формы: P1-, P2- и N3-центры. Коричневая окраска пластически деформированных кристаллов IaA, по-видимому, является их неотъемлемой характеристикой и может быть обусловлена полосой переноса заряда от азотных центров (доноров электронов) на ОС (акцепторы электронов) в ядре дислокаций. В IaA алмазах уровень энергии A центра расположен выше, чем для ОС, и перенос электрона происходит с A центров и его производных на ОС. В IaB алмазах энергетические уровни для P2 и V1 центров расположены в центре запрещенной зоны, как и для ОС, и цвет IaB кристаллов зависит от содержания P1 и A центров. Уширение БФЛ N3 и N3 центров связано с искажением решетки из-за близко расположенных дислокаций. Впервые показано, что связанная с пластической деформацией в алмазах система 490.7 нм всегда сопровождается системами голубого свечения 406 и 423 нм, и установлен ее ЭПР аналог.