

Влияние некоторых центров окраски на цвет природных и синтетических алмазов

Исследованы механизмы формирования окраски алмазов, обусловленной поглощением света основными примесными дефектами, оптически активными в видимой области. Получены аналитические зависимости основного цветового тона и насыщенности цвета алмаза от относительного содержания каждого из дефектов. Проведен сравнительный анализ эффективности влияния исследованных центров на окраску алмазов.

Ключевые слова: цвет, спектры поглощения, центры окраски, оптические дефекты.

Цвет является одной из главных характеристик алмаза, поскольку не только определяет его стоимость как драгоценного камня, но связан с целым рядом физических свойств кристалла. Экспертная визуальная оценка цвета алмазов практически всегда субъективна и неоднозначна, так как в значительной мере зависит от качества применяемой коллекции алмазов-эталонов цвета. Использование такой коллекции неизбежно из-за практически полного отсутствия у человека цветовой памяти и ряда других факторов, влияющих на восприятие цвета (размеров и качества камня, освещения, хроматических потерь света на несовершенствах поверхностей граней, полосах скольжения внутри кристаллов, микродефектах и полях напряжений и т. д.).

Поэтому количественное измерение цвета алмаза по спектрам поглощения в видимой области, при котором большинство из вышеперечисленных дополнительных факторов могут быть устранены, представляет особый интерес. Это позволяет решить ряд таких проблем, как объективный контроль и подбор эталонов цвета, количественное измерение кинетики процессов изменения цвета при различных воздействиях на структуру алмаза, выявление влияния на цвет отдельных оптически активных дефектов, т. е. установление физического механизма формирования цвета в алмазах.

Использование методики, разработанной нами [1] на базе колориметрической системы МКО-31 [2], позволило провести измерение цвета на большом количестве природных, синтетических алмазов и других драгоценных камней. Методика позволяет измерять координаты цвета кристаллов (X , Y) и на их основе рассчитывать λ_0 , нм — основной цветовой тон (цвет кристалла); S , % — насыщенность цвета (в процентах от максимально возможной при данной λ_0); Pr , % — интегральную прозрачность кристаллов (определяет принадлежность алмаза к желтому или коричневому цветовому ряду).

В результате исследования более 2000 природных и синтетических алмазов разных размеров, часть из которых была аттестована по окраске экспертами в соответствии с классификатором алмазного сырья, установлено, что цвет большинства из них варьируется в пределах от $\lambda_0 = 570$ нм (желтый) до $\lambda_0 = 580$ нм (желто-оранжевый), а насыщенность цвета S ювелирного сырья не превышает 15 %.

Анализ спектров поглощения показал, что на окраску алмазов чаще всего одновременно влияют несколько факторов. Большинство из них связано со спектральными проявлениями различных структурных дефектов азота — доминирующей примеси в алмазах и комплексов азота с собственными дефектами алмаза — вакансиями, дислокациями и т. д. [3—5].

На основе этих представлений в настоящей работе была поставлена задача — установить количественные закономерности влияния на цвет алмаза наиболее оптически активных в видимой области примесных дефектов. Для того чтобы обеспечить применимость полученных результатов для алмазов любых размеров, все данные по интенсивности полос поглощения в видимой области приведены далее в величинах оптической плотности

$$D = \ln(I_0/I) = \alpha_\lambda t,$$

где I_0 — интенсивность входящего излучения, I — интенсивность прошедшего излучения, α_λ — коэффициент поглощения на длине волны λ , t — оптическая толщина кристалла.

Влияние на окраску алмазов S -центров (одиночные парамагнитные замещающие атомы примеси азота) исследовали на синтетических кристаллах как с различной исходной концентрацией примеси азота, так и в процессе трансформации S -центров в агрегаты азотных атомов (A -центры) при термообработке алмазов под высоким давлением.

Концентрацию S -центров оценивали по интенсивности головной полосы этой системы поглощения в инфракрасных спектрах алмазов α_c (1135 см^{-1}), которую в случае присутствия A -центров разделяли с A -системой поглощения по методике [3]. Результаты этих измерений приведены на рис. 1 в виде зависимости насыщенности цвета и основного цветового тона алмазов от интенсивности полосы 1135 см^{-1} , так как коэффициенты перехода от этой величины к концентрации S -центров по различным данным [3, 5] несколько отличаются.

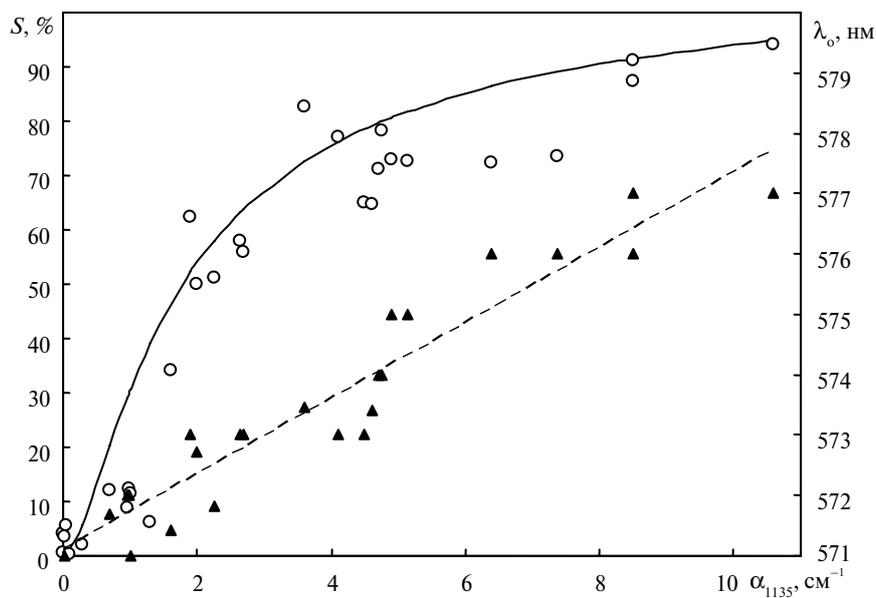


Рис. 1. Влияние S -центров на цвет синтетических алмазов (S — \circ , λ_0 — \blacktriangle).

Как видно из этих данных, насыщенность цвета алмазов очень резко возрастает с концентрацией дефектов вплоть до почти предельной окраски, а основной цветовой тон линейно растет от светло-желтого (571 нм) до желто-оранжевого (578 нм).

Для анализа влияния на цвет алмаза других дефектов использовали специально отобранные группы алмазов, в которых исследуемая система полос поглощения имела доминирующее значение и могла быть надежно выделена в “чистом” виде. Положение полос поглощения некоторых исследованных центров окраски в спектрах алмазов показано на рис. 2.

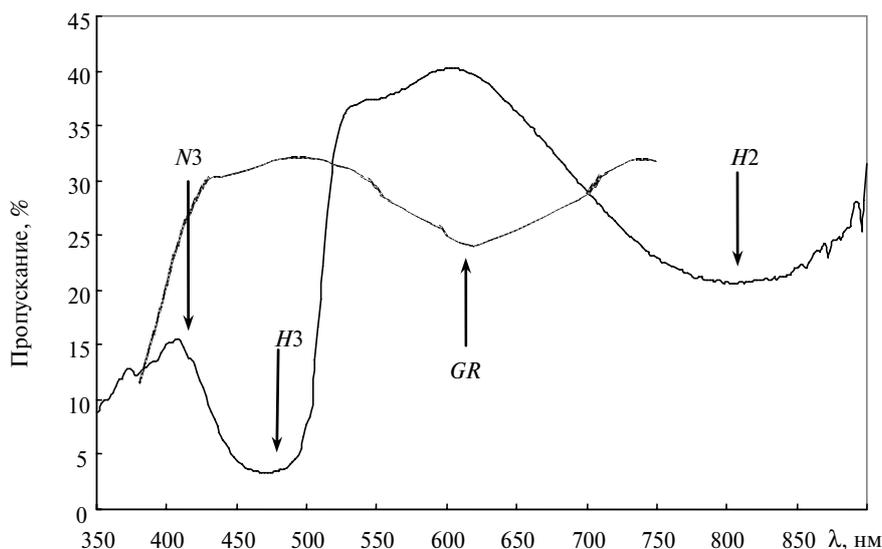


Рис. 2. Полосы поглощения некоторых центров, оптически активных в видимой области спектра.

Исследование влияния на цвет алмазов *H3*-центров проводили на природных кристаллах, подвергнутых кратковременным термообработкам при высоком давлении. Гипотетическая модель этих дефектов — два соседних замещающих углерод атома азота + вакансия (*A*-центр + *V*). Концентрацию *H3*-центров в этом случае оценивали непосредственно по оптической плотности максимума полосы фонового повторения 480 нм, выделенного из общего спектра алмаза. Полученная таким образом зависимость (рис. 3) показала, что *H3*-центры также весьма эффективно окрашивают алмаз. Однако основной цветовой тон (желтый) при этом практически не изменяется и λ_0 составляет ~ 575 нм.

Существует распространенное мнение, что весьма эффективными центрами окраски алмазов могут являться *N3*-центры, для которых предложена модель в виде трех соседних замещающих атомов азота + вакансия. Эта система также была выделена из общего спектра алмазов в видимой области и проанализировано ее влияние на цвет кристаллов. На рис. 3 приведена зависимость насыщенности цвета исследованных природных алмазов от значений оптической плотности полосы 390 нм в системе полос поглощения *N3*. Цветовой тон при этом — постоянно светло-желтый с $\lambda_0 = 571$ нм.

Из этого рисунка хорошо видно, что на фоне других центров окраски влияние *N3*-центров почти не проявляется и даже при величине пика *N3* ~

12 см^{-1} (это близко к максимальным экспериментально наблюдавшимся значениям) насыщенность цвета алмазов не превышает 10 %.

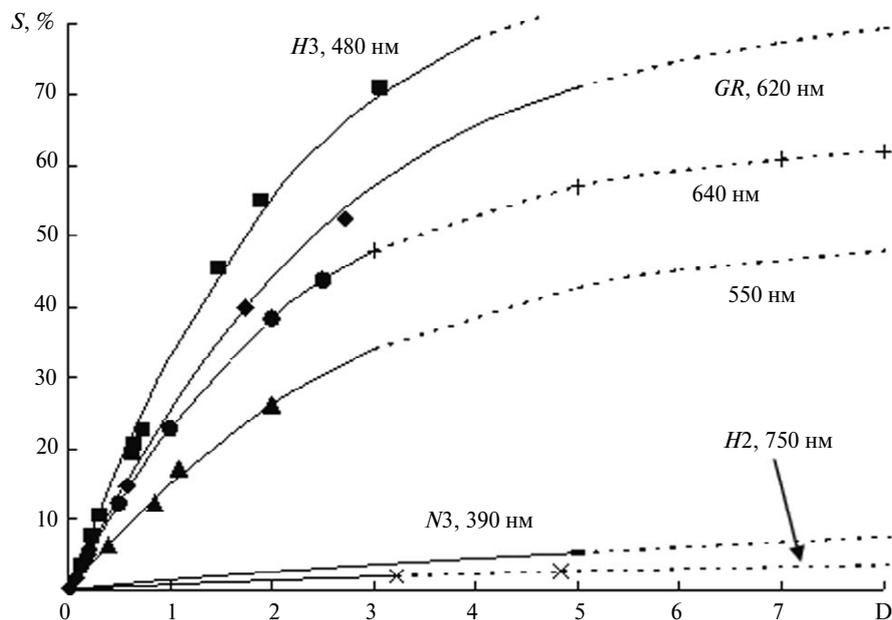


Рис. 3. Влияние различных дефектов на цвет алмазов; сплошные линии — экспериментальные значения, пунктирные — расчетные данные; приведены длины волн, на которых проводили измерения интенсивности поглощения.

Наши исследования показали (см. рис. 3), что:

- система полос вакансионного дефекта *GR* интенсивно окрашивает алмазы в голубой цвет с изменением λ_0 от 480 до 490 нм;

- система поглощения с $\lambda_0 = 640$ нм, в качестве модели которой предлагается замещающий атом азота в соседстве с заряженной вакансией, окрашивает алмазы в голубой цвет (λ_0 изменяется от 469 до 476 нм) почти так же эффективно как *GR* система;

- полоса *H2*, расположенная в красной области спектра (максимум 800 нм) и интерпретируемая как проявление зарядового состояния *H3*-центра, весьма слабо окрашивает алмазы в голубые тона с $\lambda_0 \approx 493$ нм. На рисунке приведена зависимость насыщенности голубой окраски алмазов от интенсивности полосы $\lambda = 750$ нм этой системы поглощения;

- полоса 555 нм, которую обычно связывают с дислокационными дефектами, окрашивает алмазы в пурпурный цвет с дополнительной длиной волны $\lambda_0 = 565$ нм.

Все приведенные выше данные относятся к отдельным полосам поглощения, выделенным из спектров реальных алмазов, в которых обычно одновременно присутствуют несколько различных налагающихся друг на друга систем полос, соответствующих набору дефектов в структуре каждого кристалла.

Формирование суммарного цвета алмазов происходит в этом случае более сложным образом — путем векторного суммирования эффектов от отдельных центров. Прямые экспериментальные измерения цвета по исходным спектрам кристаллов и наши расчетные результаты суммирования отдельных

систем поглощения при этом прекрасно совпадают, как это продемонстрировано на рис. 4 для конкретных зеленых и пурпурных алмазов.

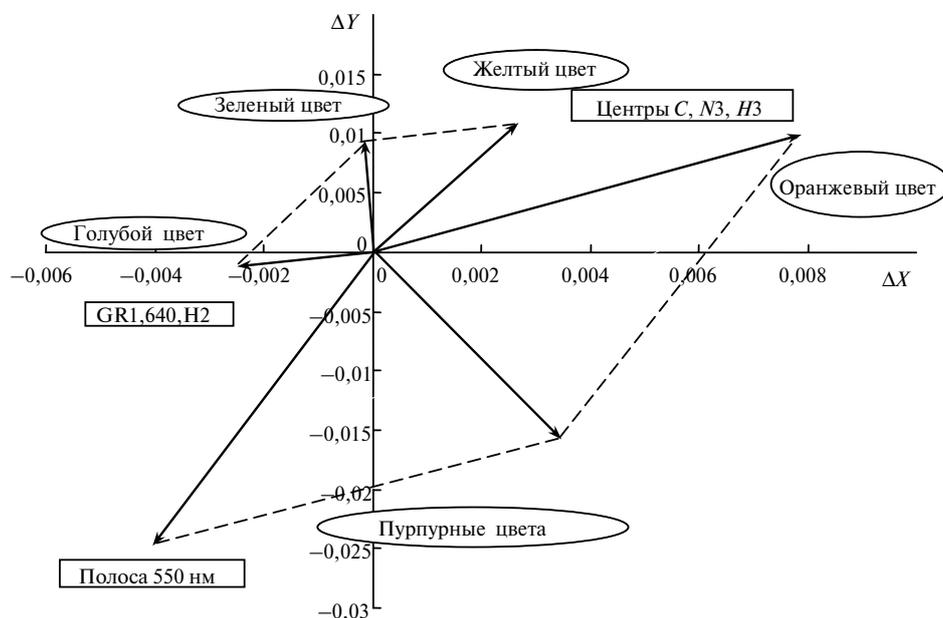


Рис. 4. Формирование зеленого и пурпурного цвета алмазов в результате сложения окраски от нескольких дефектов.

Естественно, соответствующие комбинации концентраций всех этих дефектов позволяют получать различные вариации цвета: желто-зеленые, зелено-голубые, красные и пурпурные различных оттенков и т. д.

Вопрос о природе коричневой окраски алмаза пока еще достоверно не выяснен. Она, несомненно, связана с ахроматическими потерями света за счет эффектов рассеяния, интерференции или дифракции. Однако чисто ахроматическое поглощение может вызывать только серую окраску кристаллов. Такая окраска наблюдается у некоторых алмазов. Формирование коричневых тонов возможно только за счет присутствия в спектрах дополнительной цветовой составляющей, образующейся за счет независимых факторов или вследствие неравномерного по λ поглощения света в видимой области спектра.

При визуальном просмотре алмазов цветовая составляющая обычно отдельно не просматривается, а только придает серому цвету коричневые, оливковые или другие оттенки. Однако в спектрах коричневых алмазов цветовая составляющая проявляется отчетливо и при расчетах показывает характерный для большинства алмазов желтый и желто-оранжевый цвет различной насыщенности. В тех случаях, когда ахроматическое поглощение удается устранить соответствующей обработкой кристалла, цветовая составляющая становится отчетливо видимой.

Выводы

На основе использования разработанной для алмазов методики измерения цвета [1] исследованы механизмы формирования их окраски, обусловленной поглощением света основными примесными дефектами, оптически активными в видимой области.

Получены аналитические зависимости основного цветового тона λ_0 и насыщенности цвета S алмаза от относительного содержания каждого из дефектов. Проведен сравнительный анализ эффективности влияния исследованных центров на окраску алмазов.

Установлено, что отдельные дефекты могут самостоятельно формировать желтый ($N3$, $N3$), желтый и оранжевый (C), голубой (GR , $H2$ и полоса 640 нм) и пурпурный (полоса 555 нм) цвет алмаза, а красные и зеленые тона являются только результатом сложения окрасок от нескольких типов дефектов.

1. Клюев Ю. А., Налетов А. М., Колчманов Н. А. и др. Некоторые результаты измерения цвета алмазов // Сверхтв. материалы. — 2001. — № 3. — С. 24—29.
2. Джадд Д., Вышецки Т. Цвет в науке и технике. — М.: Мир, 1978. — 590 с.
3. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н. Клюев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. — М.: Наука, 1986. — 220 с.
4. Zaitsev A. M. Optical properties of diamond: A data handbook. — Berlin: Springer, Verlag, 2001. — 502 p.
5. Природные алмазы России / Под ред. В. Б. Кваскова. — М.: Полярон, 1997. — 303 с.

ОАО “ВНИИАЛМАЗ”

Поступила 05.12.07