

金刚石的晶格畸变

苑执中, 杨志军, 彭明生

(中山大学 宝石矿物材料研究所, 广东 广州 510275)

摘要: 金刚石是均质性矿物, 但在偏光镜下常常显示非均质性。这给宝石鉴定带来了一定的困难。本文利用偏光显微镜研究了 24 金刚石在正交偏光显微镜下的特性及其定向红外光谱, 指出金刚石的非均质性与杂质元素如氮、硼和氢的分布不均匀有关, 包裹体的存在是产生晶格畸变(塑性变形)的重要原因。这一结果与利用红外光谱、喇曼光谱和阴极发光研究的结论一致。

关键词: 金刚石; 塑性变形; 非均质性

中图分类号: P578.1⁺6 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2002)02-0114-03

金刚石具有高强度和高化学稳定性, 是贵重的宝石材料和超硬材料, 也是搬运地幔流体的最好载体。对金刚石的研究已发展到微成分、微结构、微形貌等的探讨, 并取得了长足的进展。我们观察到金刚石阴极发光的不均匀分布的生长纹和位错线^[1]; 发现了氢和氮的浓度在(100)、(110)和(111)结构中的不均匀分布^[2~4]; 发现了金刚石包裹体产生的缺陷塑性变形, 从而引起的光性异常现象。本文试图利用金刚石的定向红外光谱与定向包裹体片, 研究其晶体结构畸变和成分分布的不均匀性。

1 实验方法

天然样品为宝石级金刚石, 八面体晶形, 淡黄色, 经美国 SOLSTAR 国际珠宝有限顾问公司定向切片, 具(100)、(110)和(111)三个方向的各两个平行面。样品面的大小分别为: (100)约为 2.3×2.5 mm; (110)约为 3.0×1.5 mm, (111)约为 1.3×0.9 mm。用外径千分尺测量每两个平行面间距 d (即样品定向厚度)分别为 2.449、3.134 和 4.011 mm。

定向红外光谱测定在中山大学测试中心进行。仪器的型号为 EQUINOX-55 的傅立叶变换显微红外光谱仪(FTIR), 分辨率为 4 cm^{-1} 。定向切片在德国产的偏光显微镜下观察。

2 结果与分析

(1) 金刚石的晶格畸变与光学异常: 金刚石在室温 and 较低温度下主要表现沿 $\{111\}$ 解理, 常具脆性,

且随温度的升高塑性变形明显增加。实验^[5]指出, 温度高于 770°C 时, 金刚石一定发生塑性变形。脆性断裂与塑性变形不仅均取决于温度, 还取决于化学键的键强, 天然金刚石 90% 以上属于 Ia 型, 都含有 N, 随 N 含量的增加, 金刚石的塑性变形的抗力也增加。但在地幔高温高压下受应力作用时金刚石易产生塑性变形, 产生晶体缺陷。晶体的缺陷对晶体生长和光学性能等都产生极大的影响。作为等轴晶系矿物的金刚石, 均质性是其主要的鉴定特征。但由于高温高压下缺陷的出现, 改变了均质性。如出现了包裹体; 定向薄片在正交偏光下, 包裹体周围可见到应变效应, (100)、(110)与(111)方向的切片都可见到塑性变形的干涉色图案, 平行(100)方向, 如有黑色金属矿物和褐色矿物的包裹体, 这时便可见到包裹体为中心的放射状一级干涉色(图 1)。

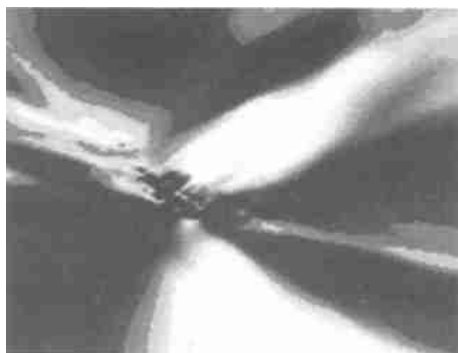


图 1 金刚石中包裹体与干涉色图

Fig.1 strain pattern by mineral inclusions in diamond $40\times(+)$

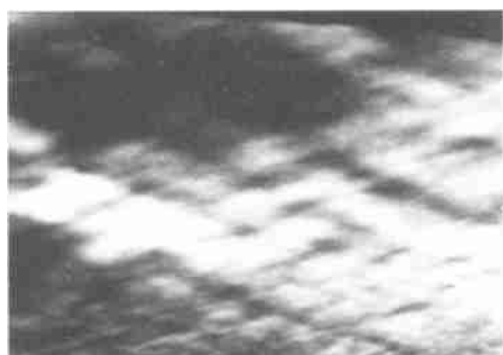
收稿日期: 2001-07-20 收到, 2001-09-20 改回

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(980269)

第一作者简介: 苑执中(1951—), 男, 硕士研究生, 矿物物理与矿物材料专业。

B、N、H 杂质离子进入晶格, 可使 C—C 键等的键长和键角发生畸变, 在正交偏光下可出现一级灰白干涉色及交叉滑移形成的塌塌米结构结构(图 2a)。金刚石中矿物包裹体的存在, 使应力产生不均匀释放, 导致晶格畸变; 包裹体热胀冷缩差异破坏了金刚石的正常晶体生长, 使之形成线缺陷、面缺陷或

体缺陷, 形成纹理和塑像变形。它们相当于金刚石内部某一个小区内存在一个包裹体自内向外发散的应力, 随离应力作用面的距离增大, 力的作用效果趋弱, 因而能在金刚石中形成一些密集平行(111)的纹理面, 使金刚石在正交偏光下呈现平行的一级黄干涉消光条带(图 2b)。



(a) 一级灰干涉色 $40\times (+)$



(b) 一级黄干涉色 $40\times (+)$

图 2 天然金刚石中的塌塌米结构(a) 和带状消光/(111)(b)

Fig. 2 Nature diamond showed tatami (a) and banded extinction patterns to parallel to octahedral growth planes (b) with first interference grey colors when viewed between crossed polarizers

(2) 金刚石的定向红外光谱

图 3 天然金刚石的(100)、(110)、(111)方向的红外光谱。根据金刚石的对称性分析, 它具有三重简并光性模式为喇曼活性, 其本征峰为 1332 cm^{-1} 。因为金刚石晶体结构为典型共价键, 没有偶极矩, 无红外活性。

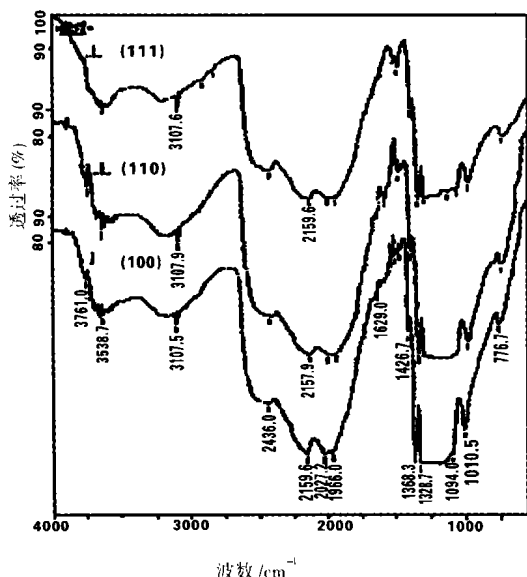


图 3 天然金刚石分别 $\perp(100)$ 、 $\perp(110)$ 和 $\perp(111)$ 方向的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of nature diamond in the direction vertical to (100), (110) and (111)

如上所述, 正是因为金刚石含有杂质离子和结构缺陷, 而使之有了红外活性。如氮的存在与否及其存在形式与含量, 在红外光谱图上可以利用 C—N 键的不同振动峰, 对金刚石进行分类: 1) IaA 型: 含氮较多的, 主要为双原子氮或聚合体形式的氮(个别有单原子氮); 红外光谱特征表现为 1282 cm^{-1} 吸收峰。2) IaB 型: 含氮较多, 氮呈聚合形式, 主要为集合体氮、片晶氮与三原子氮, 可含双原子氮, 但未见单原子氮。红外光谱特征表现为 1175 cm^{-1} 及 1365 cm^{-1} 吸收峰。3) Ib 型: 含氮较多, 主要为单原子氮, 有时含双原子氮, 具顺磁性。红外光谱特征为 1130 cm^{-1} 吸收峰; 4) IIa 型: 几乎不含氮, 红外光谱特征表现为 $1400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, 几乎无吸收; 5) IIb 型: 含氮量比 IIa 更低, 但含有少量的硼; 电阻率较低, 具有半导体性能。红外光谱 $1400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 范围内几乎无吸收, 有 2800 cm^{-1} B—C 键振动的吸收峰。6) 混合型: 有两种以上类型共存于同一晶体中。

现在已广泛利用红外光谱对金刚石进行分类和鉴别。由于 N(包括其它杂质离子) 取代了部分 C 的位置, 则激活了 C—C 键, 因此我们进一步采用定向红外光谱研究碳在金刚石不同方向的浓度和分布规律。在图 3 中可见在三个方向的红外光谱。

金刚石的定向红外光谱 2159 cm^{-1} 为 C—C 键伸缩振动峰, 可以利用它们作 C 的定量比较分析。

由图 3 可见, 不同方向上测得的红外光谱曲线形状基本相似, 但不同谱线所对应的相同吸收峰的吸收强度却有一定的差异(表现为谱图纵坐标上透过率的不同), 因而可以对不同方向上碳的浓度进行定量比较分析。

Beer-Lambert 定律是进行定量比较分析的基础公式: $A = \epsilon \cdot d$ 。式中 $A = \log_{10} (T_0/T_1)$ (A 为吸光

度, T_0 和 T_1 分别为红外辐射通过样品前后的强度, 可以通过谱图求得); c 为物质的浓度; d 为样品的厚度; ϵ 为克分子吸收系数(系波长的函数)。在利用“基线法”求取不同方向上 $2\,159\,\text{cm}^{-1}$ 附近吸收的透过率, 并计算吸光度 A , 同时测定样品在不同方向上的厚度, 获得 $2\,159\,\text{cm}^{-1}$ 所对应的 C—C 键的浓度的比值为 $c_{\perp(100)}: c_{\perp(110)}: c_{\perp(111)} \approx 37: 31: 1$ (表 1)。

表 1 某天然金刚石的定向红外光谱数据

Table 1 The orientated infrared spectra data of nature diamond

单晶定向	$\perp (100)$	$\perp (110)$	$\perp (111)$
d/mm	2.449	3.134	4.011
ν/cm^{-1}	2 159.6	2 157.9	2 159.6
T_0	10.84	5.42	50
T_1	1.33	0.58	45
A	0.91	0.97	0.05

对应于 C—C 键振动峰 $2\,159\,\text{cm}^{-1}$ 附近的浓度比值表明, 在分别垂直 (100)、(110) 和 (111) 方向上所包含的 C—C 键浓度是不同的, 以上述不同方向依次减小。这说明在垂直 (111) 方向上碰到 C—C 键的概率最小, 在平行 (111) 方向上遇到未有 C—C 键联结的碳原子的数目最多。显然, 未有 C—C 键联结的两个碳原子断开的可能性比有 C—C 键联结的两个碳原子断开的可能性大得多。上述浓度比值说明, 在金刚石中沿平行 (111) 面方向比沿平行 (100) 和 (110) 方向容易断开, 因为解理总是平行于密度最大的面网, 也说明在 $\perp (111)$ 方向的应力作用下, 可产生线缺陷或面缺陷, 导致塑性变形。

不同金刚石切片方向都有光学异常, 使其各个方向的切片出现明显的一级干涉色。

参考文献:

[1] 苑执中, 彭明生, 杨志军. 高压高温处理改色的黄绿色金刚石[J]. 宝石和宝石学杂志, 2000, 2(2): 29-30.

[2] 彭明生, 杨志军, 林冰. 金刚石中的成键氢[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 145-148.

[3] 林冰, 万红, 彭明生. 宝石级合成金刚石中的包裹体研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 398-399.

[4] 彭明生, 郑轶. 有关碳和碳材料的几点思考[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 211-212.

[5] Bursill L A, Glaisher R W. Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond[J]. A.M. 1995, 70: 608-618

[6] Schraudene, M Navon. O: Solid carbon dioxide in natural diamond[J]. Nature, 365: 42-44.

Lattice Distortion in Diamonds

YUAN Zhi-zhong, YANG Zhi-jun, PENG Ming-sheng

(Gems and Mineral Materials Institute, Zhongshan University, Guangdong, Guangzhou 510275, China)

Abstracts: Diamond is an isotropic mineral. However, it always shows anisotropic properties under polarized microscope. It makes geologist confused. In this article, we studied the optical properties of 24 diamonds under the polarized microscope. Besides, we also studied the orientated infrared spectra data and made the semi-quantitative calculation of octahedron diamond. It point out that the occurrence of anisotropic in diamonds are not only due to unevenly distributed impurities e. g. nitrogen, boron and hydrogen, but also the existence of inclusions which induce lattice distortion or plastic deformation. This result can match with the conclusion from the study of the Infrared Spectra, Raman Spectra and Cathodoluminescence.

Key words: natural diamond; plastic deformation; infrared spectra