

УДК 549.211:549.057

ОБ АГРЕГИРОВАНИИ ИЗОМОРФНОЙ ПРИМЕСИ АЗОТА В СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ (СИСТЕМА Fe-Ni-C)

Бабич Юрий Васильевич¹,
babich@igm.nsc.ru

Жимулев Егор Игоревич¹,
ezhimulev@igm.nsc.ru

Чепуров Алексей Анатольевич¹,
acheurov@igm.nsc.ru

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Коптюга, 3.

Актуальность исследования определяется значимостью азота как основной структурной примеси в алмазе, содержание и форма которой оказывают влияние на свойства алмаза, его цветовые характеристики и используются при анализе температурно-временных условия природного алмазообразования.

Цель: исследование особенностей агрегирования азота в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe-Ni-C.

Объект и методы. Изученный образец синтетического монокристалла алмаза получен методом температурного градиента при высоких P , T -параметрах в поле стабильности на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера». Определение азота и степени его агрегации проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex-70 с микроскопом Nuregon 2000. При анализе спектральных данных использовалась специализированная программа обработки ИК-спектров алмаза IR'nDi-Module.

Результаты и выводы. Проведено изучение характера образования парных ассоциатов изоморфной примеси азота (степени агрегирования) в октаэдрических секторах роста синтетического алмаза, полученного в металл-углеродной системе с высоким содержанием никеля (металл-растворитель Fe₂₀Ni₈₀ ат. %). После постепенного достижения полной агрегации азота со стороны внешних областей кристалла зафиксирована прогрессирующая обратная деагрегация азота в его внутренних, ранее образованных, зонах. Установленный факт не может быть объяснен в рамках известной однонаправленной кинетики процесса агрегирования азота и указывает на наличие дополнительного фактора, влияющего на данную реакцию в алмазах с повышенным содержанием сопутствующей примеси никеля. Впервые высказано предположение о возможности деагрегации азота, инициированной перераспределением азота из азотных ассоциатов (A-дефектов) в никель-азотные комплексы (NE-центры).

Ключевые слова:

алмаз, примеси, дефекты, азот, агрегирование.

Введение

Количество и форма структурного азота в алмазе оказывает значительное влияние на физические и геммологические свойства алмаза, а кинетика его преобразования широко используется при термохронометрии условий природного алмазообразования [1–4]. При этом известно, что изоморфная примесь азота входит в структуру алмаза в дисперсной форме, в виде С-дефектов (одиночных замещающих углерод атомов). Впоследствии С-дефекты могут агрегировать, т. е. диффузионно трансформироваться с формированием ряда азотных ассоциатов в структуре алмаза [5, 6]. В частности, в синтетических алмазах, выращиваемых в поле стабильности при высоких давлениях и температурах, наблюдается образование двухатомных А-дефектов (два атома азота в соседних замещающих углерод положениях), формальная кинетика формирования которых достаточно хорошо изучена [7]. В октаэдрических алмазах, полученных в металл-углеродных системах с переходными металлами (Ni, Co), агрегирование азота происходит быстрее, что уже при обычных ростовых температурах приводит к формированию кинетического профиля реакции С=>А трансформации, когда степень агрегирования (процентная доля А-дефектов) минимальна в припо-

верхностных зонах кристалла и постепенно возрастает в более глубоких его областях [8]. Однако в ряде случаев в алмазах фиксируются отклонения от данной тенденции, выражающиеся в обратном снижении степени агрегирования азота во внутренних областях кристаллов относительно внешних. Поскольку такие экспериментальные факты могут свидетельствовать о возможных нарушениях хода процесса С=>А агрегирования азота, в данной работе один из таких образцов алмаза был исследован более подробно с целью верификации и фиксации данных наблюдений.

Методика

Исследованная пластина алмаза (рис. 1) вырезана из монокристалла, полученного методом температурного градиента на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» в металл-углеродной системе Fe-Ni-C (металл-растворитель Fe₂₀Ni₈₀ ат. %) при $P=6,0–6,2$ ГПа, $T=1435$ °С за 133 часа. Микроскопическое изучение образца проводилось на микроскопах МБС-10, Биолом-М. Изучение состава азотных дефектов проводили на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex-70 с микроскопом Nuregon 2000 в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН. Спектры поглощения записы-

вались локально с точностью позиционирования 1 мкм при использовании квадратной диафрагмы размером 50*50 мкм и со спектральным разрешением 1 см⁻¹. Их анализ проводили с помощью специализированной программы обработки ИК-спектров алмаза IR'nDi-Module [9]. При конечных расчетах абсолютных концентраций азотных дефектов в программе использовались переходные коэффициенты из работ [10–12].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исходный монокристалл алмаза имел кубоктаэдрический габитус с максимальным линейным размером около 5 мм при весе 0,78 карат (рис. 1). В сечении вырезанной по плоскости ромбододекаэдра пластины (толщиной 0,5 мм), проходящем вертикально через исходный центр роста, присутствуют один кубический и четыре октаэдрических сектора роста, которые, судя по параллельной граням зональности, фиксируемой микроскопически, сформированы обычным послойным тангенциальным механизмом роста.

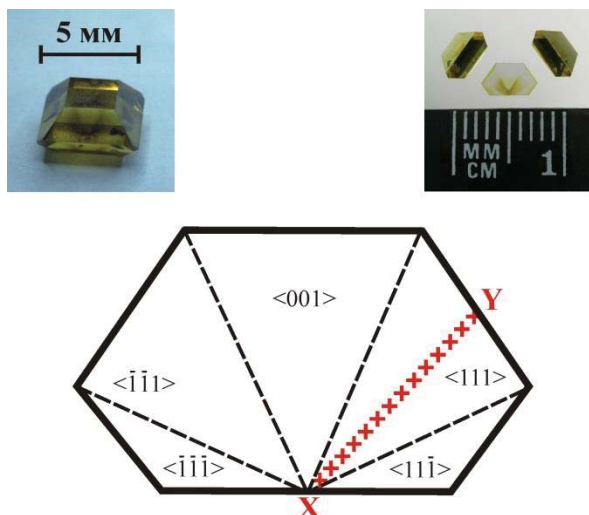


Рис. 1. Схема секториального строения пластины алмаза и расположения анализированного сечения в октаэдрическом секторе роста $\langle 111 \rangle$. Пунктиры – границы секторов роста, X – место расположения заправки. Расстояние между точками записи ИК-спектров в сечении X–Y составляет 200 мкм. На верхних боковых врезках показан монокристалл алмаза в исходном (слева) и разрезанном (справа) виде

Fig. 1. Scheme of the sector structure of the diamond plate with location of analyzed section in octahedral growth sector $\langle 111 \rangle$. Dashed lines are the boundaries of growth sectors, X is the point of seed location. The distance between the recording points of the IR spectra in the X–Y section is 200 microns. The upper side panels show a diamond single crystal in its original (left) and cut (right) views

По ИК-данным максимальное суммарное содержание азотных дефектов в изученной пластине алмаза составляет около 280 ppm. В кубическом секторе ро-

ста содержание азота менее 100 ppm, и он находится только в неагрегированной форме – в виде C-дефектов. В октаэдрических секторах роста наблюдается более широкое разнообразие состава и содержания азотных дефектов: максимальная концентрация C-дефектов доходит до 165 ppm, A-дефектов – до 265 ppm, также фиксируется фоновое присутствие азота в форме C+ (одиночных замещающих углерод атомов в зарядовом состоянии +1), в среднем 10–15 ppm. Последняя форма азота свидетельствует о присутствии в структуре алмаза ионов переходных металлов (в данном случае Ni⁺) [13], для которых азот в такой форме выступает в качестве объемного зарядового компенсатора [14, 15]. Это делает такой азот инертным, в частности, в отношении процесса агрегирования [16]. Степень агрегации азота в октаэдрических секторах данного кристалла также весьма вариабельна и в некоторых зонах достигает 100 %. Наблюдаемые в кристалле различия межсекториального распределения в составе азотных дефектов объясняются известной тенденцией перераспределения азота из кубических секторов в октаэдрические с повышением температуры роста [17] и более высокой скоростью агрегирования азота в октаэдрических секторах роста [7, 18]. И хотя в целом описанные общие особенности по составу и содержанию азотных дефектов достаточно типичны для подобных монокристаллов [8], в данном кристалле отмечается необычный характер изменения степени агрегирования азота. Рассмотрим подробнее вариацию степени агрегации азота на примере одного из наиболее развитых октаэдрических секторов роста – сектора $\langle 111 \rangle$. Подчеркнем при этом, что все отмеченные для данного сектора особенности, с несколько разной степенью выраженности, присутствуют во всех октаэдрических секторах пластины.

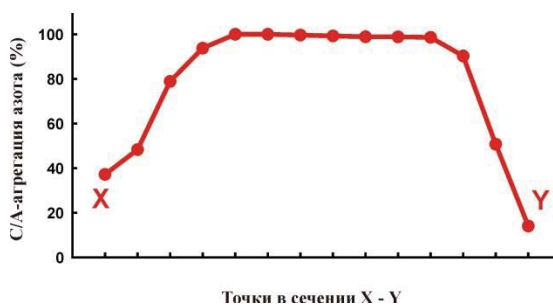


Рис. 2. Степень C/A-агрегирования азота в сечении X–Y октаэдрического сектора роста $\langle 111 \rangle$ пластины монокристалла алмаза. Точки анализа равномерно расположены в сечении от внутренней околозаправочной (X) области к внешней (Y) его поверхности (рис. 1)

Fig. 2. Degree of C/A aggregation of nitrogen in the X–Y section of the $\langle 111 \rangle$ octahedral growth sector of a diamond plate. The points of analysis are evenly spaced in the section from the inner near-seed (X) region to the outer (Y) surface (Fig. 1)

На рис. 2 показана определенная по ИК-данным степень C/A-агрегирования азота по центральному сечению октаэдрического сектора роста $\langle 111 \rangle$.

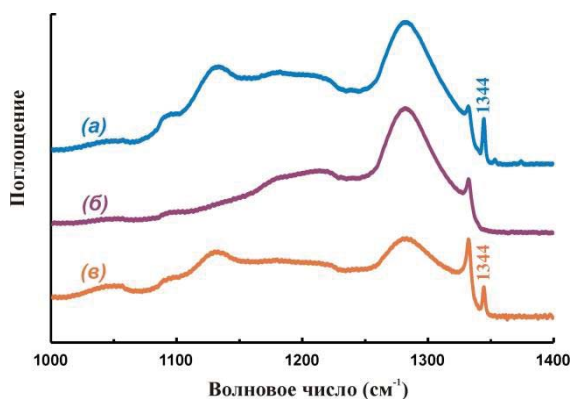


Рис. 3. Однофононные области ИК-спектров для трех точек различных частей исследованного сечения X–Y в образце алмаза (спектры разнесены по вертикали для наглядности, положение сечения показано на рис. 1): а) спектр из внешней части сечения (вторая точка со стороны Y), степень агрегации азота 51 %; б) спектр из средней части сечения, степень агрегации 100 %; в) спектр из внутренней части сечения (вторая точка со стороны X), степень агрегации азота 48 %. Хорошо видно, что неагрегированный азот в форме С-центров, индицируемый острым пиком при 1344 см⁻¹, присутствует в спектре из внешней области сектора роста, исчезает в спектре из его средней части и вновь появляется в спектре внутренней части сектора

Fig. 3. One-phonon regions of IR spectra for three points of different parts of the studied diamond cross section X–Y (the spectra are vertically spaced for clarity, the cross section position is shown in Fig. 1): а) spectrum from the outer part of the cross section (second point from the Y side), the degree of nitrogen aggregation is 51 %; б) spectrum from the middle part of the section, degree of aggregation is 100 %; в) spectrum from the inner part of the section (the second point from the X side), the degree of nitrogen aggregation is 48 %. It can be seen that non-aggregated nitrogen in the form of C-centers, indicated by a sharp peak at 1344 cm⁻¹, is present in the spectrum from the outer region of the growth sector, disappears in the spectrum from its middle part, and reappears in the spectrum of the inner part of the sector

Запись ИК-спектров данного линейного сечения проведена поточечно с шагом 200 мкм. Как видно из рисунка, области непосредственно у внешней поверхности сектора (со стороны Y на рис. 2) имеют наименьшую степень агрегирования азота. Это соответствует имеющимся представлениям о вхождении азота в структуру алмаза только в виде одиночных замещающих углерод атомов азота в форме С-дефектов. С переходом к точкам из более внутренних областей кристалла, находившимся все более продолжительное время при ростовых условиях, мы наблюдаем увеличение степени агрегирования, что отражает прогресс реакции перехода одиночных С-дефектов в парные А-дефекты за время роста кристалла. Как следует из графика (рис. 2), данный процесс довольно быстро достигает 100 % (С-дефекты исчезают) и сохраняется на этом предельном уровне

во всей средней части сектора роста. Эта часть описанного кинетического профиля реакции агрегирования хорошо согласуется с характером расчетных профилей, моделируемых для выращенных алмазов [19] на основе известных данных по кинетике реакции C=>A агрегирования [7]. Однако самая внутренняя часть сектора (точки со стороны X на рис. 2) демонстрирует обратное снижение степени агрегирования азота от 100 % до примерно 40 % с понижением и суммарной концентрации азота. Максимальное содержание С-дефектов в этой области весьма значимо и достигает 50 ppm. При этом данная тенденция плавно прогрессирует в направлении к исходному центру роста, т. е. с увеличением времени нахождения соответствующей области при высоких P, T-параметрах. Для спектральной иллюстрации наблюдаемых изменений на рис. 3 представлены однофононные фрагменты ИК-спектров, записанные в различных частях исследованного сечения сектора роста. На рисунке хорошо видно, что острый пик при 1344 см⁻¹, относящийся к азоту в форме одиночных С-центров, присутствует в спектре из внешней области сектора роста, исчезает в спектре из его высокоагрегированной средней части и вновь появляется в спектре внутренней части сектора. Очевидно, что отмеченное появление в спектрах внутренней области кристалла пика поглощения С-дефектов и, соответственно, снижение степени агрегирования азота не являются следствием каких-либо нелинейных искажений спектров в этой области кристалла. Также при записи спектров исключается возможность захвата областей смежных секторов роста. В этом позволяет быть уверенным выбранное расположение сечения в средней части сектора, малый размер диафрагмы при ИК-съемке и отсутствие наклонных межсекториальных границ в пластине с данной ориентацией.

Таким образом, во внутренней части кристалла алмаза достоверно фиксируется прогрессирующая область более низкой степени агрегации азота относительно более внешних его частей. Учитывая непрерывность ростового процесса, данный факт не может быть объяснен с точки зрения температурно-временных параметров и известной кинетики C=>A агрегирования азота, что предполагает наличие дополнительного фактора или процесса, приводящего к появлению дисперсного азота в форме С-дефектов. При этом, как уже указывалось выше, в кристаллах алмаза, выращиваемых в никельсодержащих системах, в структуре также присутствует никель. Изначально, при росте, он входит в решетку алмаза в виде замещающих углерод атомов (центр W8), переходя затем в положение двойной полувакансии (центр NE4), и постепенно захватывает в своем окружении атомы азота [20]. Таким образом, одновременно с агрегированием азота в структуре алмаза формируется целый ряд никелевых центров с постепенно увеличивающимся содержанием азота (в скобках – количество атомов азота в центре): W8(0) => NE4(0) => NE7(1) => NE1(2), NE5(2) => NE2(3), NE3(3) => NE8(4) [21, 22]. Причем именно внутренние области таких кристаллов алмаза характеризуются повышенной концентрацией никель-

азотных центров с наиболее высоким в них содержанием азота [21]. Это позволяет высказать предположение, что в алмазах данного типа может инициироваться процесс перераспределения уже агрегированного азота (в данном случае из А-дефектов) в НЕ-комплексы. При этом происходит деградация части А-дефектов с появлением одиночных С-дефектов, что и приводит к наблюдаемому по ИК-данным снижению как степени агрегации, так и общей концентрации азота. Вполне вероятно, что именно сочетание повышенной концентрации никеля в структуре алмаза и относительно быстрая агрегация азота, характерные для алмазов, выращенных в системах с высоким содержанием переходных металлов, способствуют инициированию такого перераспределения азота. Сделанное предположение, вполне согласующееся с наблюдаемыми особенностями такого типа алмазов, все же требует дальнейших исследований для своего подтверждения и анализа механизмов реализации этого процесса. Возможно, это будет первым экспериментальным фактом относительно низкотемпературной деагрегации азота в форме А-дефектов, ранее установленной только при значительном повышении температуры – в области 2000 °С и выше [23]. Также отметим, что при подтверждении возможности перераспределения азота из азотных ассоциатов в азотно-никелевые комплексы в синтетических кристаллах эти данные и процессы могут иметь значение и для природных азотсодержащих алмазов, например, ультраосновного парагенезиса, характеризующихся относительно повышенным содержанием сопутствующей структурной примеси никеля [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Speich L., Kohn S.C. QUIDDIT – quantification of infrared active defects in diamond and inferred temperatures // *Computers and Geosciences*. – 2020. – V. 144. – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.cageo.2020.104558
2. Spectroscopic features of natural and HPHT treated yellow diamonds / M. Yan Lai, C.M. Breeding, T. Stachel, R.A. Stern // *Diam. Relat. Mater.* – 2020. – V. 101. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107642
3. Об образовании малоазотных алмазов в системе Fe–C–S / Е.И. Жимулев, Ю.В. Бабич, З.А. Карпович, А.И. Чепуров, Н.П. Похиленко // Доклады Российской Академии Наук. Науки о Земле. – 2020. – Т. 494. – № 1. – С. 39–42.
4. Nitrogen concentration and anisotropic effects on the EPR spectra of natural diamonds / I. Litvak, H. Cohen, Y. Anker, S. Ruthstein // *CrystEngComm*. – 2021. – V. 23. – Iss. 19. – P. 3453–3459. DOI: 10.1039/D0CE01653E
5. Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. Transformation of the state of nitrogen in diamond // *Nature*. – 1977. – V. 270. – Iss. 5633. – P. 141–144.
6. Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1982. – V. 381. – Iss. 1780. – P. 159–178.
7. Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60. – Iss. 23. – P. 4725–4733.
8. Babich Y.V., Feigelson B.N., Chepurov A.I. Distribution of H1a-centers in as-grown diamonds of Fe-Ni-C system: FTIR-mapping study // *Diam. Relat. Mater.* – 2016. – V. 69. – P. 8–12.
9. Бабич Ю.В., Бабич И.Ю. Пакетная обработка ИК-спектров алмаза для решения минералого-геохимических задач // *Геохимия*. – 2012. – Т. 50. – № 8. – С. 794–800.

Выводы

1. Методом локальной ИК-Фурье спектроскопии (FTIR, Bruker Vertex-70) проведено изучение вариации образования парных ассоциатов изоморфной примеси азота (агрегирования) в октаэдрических секторах роста синтетических алмазов, выращенных при высоких давлениях и температурах в металл-углеродной системе Fe-Ni-C с высоким содержанием никеля (Fe₂₀Ni₈₀ ат. %).
2. В характере процесса агрегирования азота зафиксирована прогрессирующая обратная деагрегация азота во внутренних, ранее образованных областях монокристалла. Установленный факт не согласуется с имеющимися представлениями и не может быть объяснен в рамках известной однонаправленной кинетики процесса агрегирования азота, что указывает на наличие дополнительного фактора, оказывающего влияние на данную реакцию в алмазе.
3. Впервые высказано предположение о возможности деагрегации азота, инициированной переходом азота из азотных ассоциатов (А-дефектов) в никель-азотные комплексы (НЕ-центры). Реализации такой возможности, вероятно, способствует сочетание повышения концентрации сопутствующей примеси никеля в структуре алмаза с достаточно быстрой начальной агрегацией азота, характерных для алмазов, выращиваемых в системах с высоким содержанием в растворе-расплаве никеля.

Авторы выражают благодарность Борису Николаевичу Фейгельсону за предоставленный для исследования образец. Алексей Анатольевич Чепуров благодарит за поддержку Российский научный фонд (грант № 21-17-00082).

10. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. The Relationship between infrared absorption and the A-defect concentration in diamond // *Philosophical Magazine (B)*. – 1994. – V. 69. – Iss. 6. – P. 1149–1153.
11. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centers in diamond / I. Kiflawi, A.E. Mayer, P.M. Spear, J.A. Van Wyk, G.S. Woods // *Philosophical Magazine (B)*. – 1994. – V. 69. – Iss. 6. – P. 1141–1147.
12. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond / S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton // *J. Phys. Condens. Matter*. – 1998. – V. 10. – Iss. 27. – P. 6171–6180.
13. Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: site and spin multiplicity / J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang, M.K. Bowman // *Phys. Rev. (B)*. – 1990. – V. 41. – Iss. 7. – P. 3905–3913.
14. Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst / A.T. Collins, H. Kanda, J. Isoya, C.A.J. Ammerlaan, J.A. van Wyk // *Diam. Relat. Mater.* – 1998. – V. 7. – Iss. 2–5. – P. 333–338.
15. Relationship between electronic states of nickel-containing centers and donor nitrogen in synthetic and natural diamond / V.A. Nadolinny, A.P. Yelissev, O.P. Yuryeva, A. Hofstaltter, B. Meyer, B.N. Feigelson // *Diam. Relat. Mater.* – 1998. – V. 7. – Iss. 10. – P. 1558–1561.
16. Бабич Ю.В., Фейгельсон Б.Н. Особенности объемного распределения азота в форме N⁺ в монокристаллах синтетического алмаза // *Неорганические Материалы*. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 673–677.
17. Difference in nitrogen concentration and aggregation among (111) and (100) growth sectors of large synthetic diamonds / S. Satoh, H. Sumiya, K. Tsuji, S. Yazu // *Science and Technology of New Diamond*. – Tokyo, Terra Scientific Publ., 1990. – P. 351–355.
18. Collins A.T., Kanda H., Burns R.C. The segregation of Ni-related optical centers in the octahedral growth sectors of synthetic dia-

- monds // Philosophical Magazine (B). – 1990. – V. 61. – Iss. 5. – P. 797–810.
19. Бабич Ю.В., Сурков Н.В. Моделирование распределения А-дефектов в кристаллах синтетического алмаза, полученных методом температурного градиента // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 710–714.
 20. Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P. Structure and creature conditions of complex nitrogen-nickel defects in diamonds // Diam. Relat. Mater. – 1994. – V. 3. – P. 1196–1200.
 21. Spectroscopic features due to Ni-related defects in HPHT synthetic diamonds / A. Yelisseyev, V. Nadolinny, B. Feigelson, Yu. Babich // Int. J. of Modern Physics: B, Condensed Matter Physics. – 2002. – V. 16. – Iss. 6–7. – P. 900–905.
 22. Yelisseyev A.P., Kanda H. Optical centers related to 3d transition metals in diamond // New Diamond and Frontier Carbon Technology. – 2007. – V. 17. – Iss. 3. – P. 127–178.
 23. Brozel M.R., Evans T., Stephenson R.F. Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1978. – V. 361. – Iss. 1704. – P. 109–127.
 24. Возможность диагностики парагенезиса алмазов по оптическим характеристикам / В.А. Надолинный, В.П. Афанасьев, Н.П. Похиленко, О.П. Юрьева, А.П. Елисеев, Э.С. Ефимова, А.М. Логвинова // Доклады Академии Наук. – 1995. – Т. 341. – № 4. – С. 516–519.

Поступила 30.03.2022 г.

Прошла рецензирование 06.09.2022 г.

Информация об авторах

Бабич Ю.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

Жимулев Е.И., доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

Чепуров А.А., доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

UDC 549.211:549.057

ON AGGREGATION OF ISOMORPHOUS NITROGEN IMPURITY IN SYNTHETIC DIAMONDS (SYSTEM Fe-Ni-C)

Yuri V. Babich¹,
babich@igm.nsc.ru

Egor I. Zhimulov¹,
ezhimulev@igm.nsc.ru

Aleksei A. Chepurov¹,
achepurov@igm.nsc.ru

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance of the research is determined by the importance of nitrogen as the main structural impurity in diamond, the content and form of which affect the properties of diamond, its color characteristics and are used in the analysis of the temperature-time conditions of natural diamond formation.

The purpose of this work is to study the features of nitrogen impurity aggregation in synthetic diamonds grown in the Fe-Ni-C system.

Object and methods. *The studied sample of a synthetic single crystal of diamond was obtained in Fe-Ni-C system by the temperature gradient method at high P, T parameters in the field of stability on a multi-anvil high-pressure apparatus of the «split sphere» type. Determination of nitrogen and the degree of its aggregation were performed using a Bruker Vertex-70 IR Fourier spectrometer with a Hyperion 2000 microscope. When analyzing the spectral data, a specialized program for processing the IR spectra of diamond IR'nDi-Module was used.*

Results and conclusions. *The authors have studied the variation in formation of pair associates of isomorphous nitrogen impurity (degree of aggregation) in the octahedral growth sectors of synthetic diamond obtained with a high nickel content in metal-solvent (Fe₂₀Ni₈₀ at. %). After the gradual achievement of complete aggregation of nitrogen in the outer regions of the crystal, a progressive reverse deaggregation of nitrogen was recorded in its internal, previously formed zones. The established fact cannot be explained within the framework of the known unidirectional kinetics of the nitrogen aggregation and indicates the presence of an additional factor affecting this reaction in diamonds with a high content of an accompanying impurity of nickel. The possibility of nitrogen deaggregation initiated by the redistribution of nitrogen from nitrogen associates (A-defects) to nickel-nitrogen complexes (NE-centers) was suggested for the first time.*

Key words:

diamond, impurities, defects, nitrogen, aggregation.

The authors are grateful to Boris N. Feigelson for the samples provided for research. Aleksey A. Chepurov appreciates the support of the Russian Science Foundation (grant no. 21-17-00082).

REFERENCES

- Speich L., Kohn S.C. QUIDDIT – quantification of infrared active defects in diamond and inferred temperatures. *Computers and Geosciences*, 2020, vol. 144, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.cageo.2020.104558
- YanLai M., Breeding C.M., Stachel T., Stern R.A. Spectroscopic features of natural and HPHT treated yellow diamonds. *Diamonds and Related Materials*, 2020, vol. 101, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107642
- Zhimulov E.I., Babich Y.V., Karpovich Z.A., Chepurov A.I., Pokhilenko N.P. On the low-nitrogen diamonds growth in the Fe-C-S system. *Reports of the Russian Academy of Science. Earth Sciences*, 2020, vol. 494, no. 1, pp. 696–698. DOI: 10.1134/S1028334X20090226
- Litvak I., Cohen H., Anker Y., Ruthstein S. Nitrogen concentration and anisotropic effects on the EPR spectra of natural diamond. *CrystEngComm*, 2021, vol. 23, Iss. 19, pp. 3453–3459. DOI: 10.1039/D0CE01653E
- Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. Transformation of the state of nitrogen in diamond. *Nature*, 1977, vol. 270, Iss. 5633, pp. 141–144.
- Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamond. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1982, vol. 381, Iss. 1780, pp. 159–178.
- Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, Iss. 23, pp. 4725–4733.
- Babich Y.V., Feigelson B.N., Chepurov A.I. Distribution of H1a-centers in as-grown diamonds of Fe-Ni-C system: FTIR-mapping study. *Diamond and Related Materials*, 2016, vol. 69, pp. 8–12.
- Babich Yu.V., Babich I.Yu. Batch processing of diamond IR spectra for mineralogical-geochemical research. *Geochemistry International*, 2012, vol. 50, Iss. 8, pp. 711–717.
- Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. The Relationship between infrared absorption and the A-defect concentration in diamond. *Philosophical Magazine (B)*, 1994, vol. 69, Iss. 6, pp. 1149–1153.
- Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M., Van Wyk J.A., Woods G.S. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centers in diamond. *Philosophical Magazine (B)*, 1994, Iss. 6, vol. 69, pp. 1141–1147.
- Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond. *J. Phys. Condens. Matter.*, 1998, vol. 10, Iss. 27, pp. 6171–6180.
- Isoya J., Kanda H., Norris J.R., Tang J., Bowman M.K. Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: site and spin multiplicity. *Phys.Rev. B*, 1990, vol. 41, Iss. 7, pp. 3905–3913.
- Collins A.T., Kanda H., Isoya J., Ammerlaan C.A.J., vanWyk J.A. Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst. *Diam. Relat. Mater.*, 1998, vol. 7, Iss. 2–5, pp. 333–338.
- Nadolinny V.A., Yelissev A.P., Yuryeva O.P., Hofstaltter A., Meyer B., Feigelson B.N. Relationship between electronic states of nickel-containing centers and donor nitrogen in synthetic and natural diamond. *Diam. Relat. Mater.*, 1998, vol. 7, Iss. 10, pp. 1558–1561.
- Babich Yu.V., Feigelson B.N. Distribution of N⁺ centers in synthetic diamond single crystals. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, Iss. 6, pp. 616–619.

17. Satoh S., Sumiya H., Tsuji K., Yazu S. Difference in nitrogen concentration and aggregation among (111) and (100) growth sectors of large synthetic diamonds. *Science and Technology of New Diamond*. Eds. S. Saito, O. Fukunaga, M. Yoshikawa. Tokyo, Terra Scientific Publishers, 1990. pp. 351–355.
18. Collins A.T., Kanda H., Burns R.C. The segregation of Ni-related optical centers in the octahedral growth sectors of synthetic diamonds. *Philosophical Magazine (B)*, 1990. vol. 61, Iss. 5, pp. 797–810.
19. Babich Yu.V., Surkov N.V. Modeling of the A-defect distribution in diamond crystals grown by the temperature–gradient method. *Inorganic Materials*, 2000, vol. 36, Iss. 6, pp. 587–590.
20. Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P. Structure and creature conditions of complex nitrogen-nickel defects in diamonds. *Diam. Relat. Mater.*, 1994, vol. 3, pp. 1196–1200.
21. Yelisseyev A., Nadolinny V., Feigelson B., Babich Yu. Spectroscopic features due to Ni-related defects in HPHT synthetic diamonds. *Int.J. of Modern Physics: B, Condensed Matter Physics*, 2002, vol. 16, Iss. 6–7, pp. 900–905.
22. Yelisseyev A.P., Kanda H. Optical centers related to 3d transition metals in diamond. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 2007, vol. 17, Iss. 3, pp. 127–178.
23. Brozel M. R., Evans T., Stephenson R. F. Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1978, vol. 361, Iss. 1704, pp. 109–127.
24. Nadolinny V.A., Afanas'ev V.P., Pokhilenko N.P., Yur'eva O.P., Yelisseyev A.P., Efimova E.S., Logvinova A.M. On possible diagnostics of diamond assemblage from optical characteristics. *Reports of the Academy of Science*, 1995, vol. 341, no. 4, pp. 516–519. In Rus.

*Received: 30 March 2022.
Reviewed: 6 September 2022.*

Information about the authors

Yuri V. Babich, Cand. Sc., senior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Egor I. Zhimulov, Dr. Sc., senior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Aleksei A. Chepurov, Dr. Sc., senior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.