УДК 539.219.1 : 549.211

Е. В. СОБОЛЕВ, В. И. ЛИСОЙВАН

О ПРИРОДЕ СВОЙСТВ АЛМАЗОВ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ТИПА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 12 Х 1971)

Алмазы типа la характеризуются в и.-к. спектрах поглощения тремя системами полос: A, B1 и B2, имеющими свои аналоги в у.-ф. спектрах поглощения. B (¹) была установлена связь полос системы A (основная полоса 1282 см⁻¹) с содержанием азота в твердом растворе; этот результат был подтвержден в работах (²⁻⁴). При этом оказалось, что наиболее вероятным дефектом решетки следует считать пару азотных атомов в соседних углеродных положениях (без образования двойной связи между ними) (⁵).

В настоящее время более или менее ясна и природа полос системы B2 (основная полоса 1370 см⁻¹). Нами было показано, что интенсивность полосы 1370 см⁻¹ связана прямо пропорциональной зависимостью с интенсивностью экстра-рефлексов типа «шипов» (⁶) и содержанием пластинчатых выделений, наблюдаемых под электронным микроскопом (⁷). Совокупность имеющихся экспериментальных данных показывает, что наиболее вероятная модель таких «пластинок» — это сегрегации азотных атомов по Лангу (⁸).

Система В1 (основная полоса 1175 см⁻¹) в и.-к. спектрах алмазов, коррелирующая по интенсивности с системой N9 у.-ф. спектров поглощения, по аналогии с системами A и B2, также может быть отнесена к проявлению еще одного специфического дефекта в структуре природного алмаза. Природа этого дефекта уже неоднократно дискутировалась. Так, в работах (¹, ⁹) полосы В1 упоминались в связи с аналитически обнаруженными в алмазах небольшими количествами кислорода; в работе (¹⁰) полосы В1 отнесены к проявлению донорно-акцепторных пар азот алюминий; однако аналитическое определение содержания Al в алмазах в сопоставлении с оптическими свойствами (¹¹) приводит к слишком высокой эффективности поглощения в рамках этой модели как в и.-к., так и в у.-ф. областях (для системы N9 сила осциллятора \approx 10). Нами было указано на возможную связь системы B1 с дислокационными петлями, наблюдавшимися у алмазов типа I при электронномикроскопическом исследовании тонких фрагментов (¹²).

Для выяснения природы дефекта, связанного с полосами В1, в настоящей работе проведено определение содержания примесного азота и изучены рентгенографические особенности образцов с индивидуальной системой полос В1 в и.-к. и N₉ в у.-ф. спектрах поглощения. Такие кристаллы условно называют промежуточными (¹³), так как край в спектре у.-ф. поглощения, связанный с интенсивной системой N9, у них лежит в области 2400 Å, т. е. между типом I (3000 Å) и типом II (2250 Å).

Определение содержания примесного азота проводилось на сильноточном бетатроне «Луч» при Томском политехническом институте по реакции (γ , n) (⁴). Оказалось *, что и для таких кристаллов существует четкая линейная связь между содержанием примесного азота и коэффи-

^{*} Методики определения содержания примесного азота и локального измерения всех параметров решетки будут описаны отдельно.

циентами поглощения полос в и.-к. и у.-ф. спектрах поглощения:

$$C = 7.6 \cdot 10^{18} K_{1175 \text{ cm}^{-1}} = 1.2 \cdot 10^{18} K_{2365 \text{ A}}^{0}$$

Таким образом, этот дефект, так же как и дефекты, связанные с и.-к. полосами группы А, имеет азотную природу, при этом содержание азота здесь также может доходить до 4 · 10²⁰ см⁻².

Судя по лауэграммам, полученным на медном излучении, алмазы этого типа являются довольно хорошими монокристаллами, и ни в одном случае не наблюдался астеризм рефлексов, характерный для многих алмазов типа IIa. Наряду с этим изучение двупреломления указывает на наличие в них, как правило, значительных внутренних напряжений. Нами

> Рис. 1. Параметры решетки а, и полуширины р отражений (331) двух алмазов промежуточного типа. На образце а измерения проведены в трех, на б — в четырех точках через 0,2 мм (ось x) с использованием различных отражающих плоскостей: 1—111, 2—220 и 022, 3-400, 4-040, 5-004, 6-331. Для образца б измерения по (331) проведены два раза. Полуширины отражений в точках измерения: отраженный пучок справа (6') и слева (6'') от падающего (14), сечение первичного пучка $0,05 \times 0,20 \text{ mm}^2$



было проведено сопоставление степени совершенства решетки, оцениваемой по полуширине отражения от плоскостей {331} на Cu— K_{α_1} -излучении, с коэффициентами поглощения полосы 1175 см⁻¹. Измерения нолуширины проводились на установке для локального прецизионного определения параметра решетки монокристаллов (¹⁴). Оказалось, что прямая связь между этими величинами отсутствует, и, следовательно, уширение отражений вызвано другими дефектами решетки.

Ранее при изучении алмазов типа Па нами отмечались значительные расхождения между параметрами решетки, измеренными по отражениям типа {331} на разных кристаллах (⁵). При этом отклонения от значения параметра решетки для алмазов этого типа, известного из литературы (15), — 3,56689 Å ($\lambda = 1,54050$ Å, $t = 25^{\circ}$ C) — наблюдались как в сторону больших, так и в сторону меньших значений, и величина отклонений отражениям отражениям по отношению к инструментальной (включающей спектральную ширину линии и расходимость первичного пучка). Параметр решетки наиболее совершенного образца алмаза типа Па оказался (в пределах ошибки измерения $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ Å) совпадающим с литературными данными.

Измерения параметра решетки по отражениям {331} на ряде образцов промежуточного типа дали результаты, аналогичные описанным для

типа IIa. Были зарегистрированы значения от 3,56670 до 3,56712 Å для разных точек различных образцов. На двух алмазах, наиболее существенно огличающихся по полуширине отражений {331} и почти в два раза по коэффициентам поглощения полосы 1175 см⁻¹, параметр решетки измерялся по отражениям и от других плоскостей (рис. 1). При этом для отражений {220} и (111) использовано $Cr - K_{\alpha_1}$ -, для (422) — $Cu - K_{\beta}$ - и для остальных — $Cu - K_{\alpha_1}$ -излучение. Погрешности измерений не превышали $2 \cdot 10^{-5}$ Å для отражений {331} и {220} и $4 \cdot 10^{-5}$ Å для остальных. Полуширина отражения {331} для наиболее совершенного из вообще излученных нами алмазов совпадает с инструментальной и составляет $\approx 180''$.

Средние значения параметра решетки для этих образцов 3,56698 и 3,56691 Å (коэффициент поглощения полосы 1175 см⁻¹ соответственно 19 и 34 см⁻¹). Из-за значительных внутренних напряжений максимальные отклонения параметра решетки от среднего значения в отдельных точках для образца *а* достигают $18 \cdot 10^{-5}$ Å, для второго образца, совершенство которого нампого выше, максимальные отклонения не превышают 7 $\cdot 10^{-5}$ Å. Поскольку среднее значение параметра решетки образца *б* лишь на $2 \cdot 10^{-5}$ Å отличается от значения для беспримесного алмаза, а $K_{1175} = 34$ см⁻¹ — один из наиболее высоких, го можно считать, что дефекты, обусловливающие полосы системы В1 в и.-к. спектрах, или совсем не влияют на параметр решетки, или это влияние очень мало.

Дополнительное изучение кристаллов промежуточного типа было проведено по методу Ланга (камера КРС). На всех изученных кристаллах (октаэдры до 1 мм и пластинка толщиной 0.54 мм, вырезавная по (001)) дублет $Cu - K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ при отражении от плоскостей {111} не разрешается, а плотность дефектов в различных участках образдов изменялась незначительно.

Изучение спектров поглошения алмазов промежуточного типа в видимой и у.-ф. области показывает, что наряду с системой полос в области 2400 — 2250 Å (N9), связанной по интенсивности с и.-к. поглощением, для них характерен некоторый довольно равномерный рост поглощения от и.-к. области до 2400 Å. Подобный же характер спектра наблюдался и у кристаллов типа IIa (¹⁶) *. Интенсивность поглощения удается обратимо изменять как при нагревании, так и при освещении светом различных длин волн (термическая и оптическая ионизация). Подобное же поглощение получают в алмазах искусственным путем при бомбарлировке быстрыми частицами, причем интенсивность поглощения растет с увеличением энергии частиц и при последующей термической обработке. Сходный довольно интенсивный спектр характерен для природных кристаллов, подвергшихся интенсивной пластической деформации (дымчато-коричневая окраска (17)). Все эти данные дают возможность приписать поглощение коллективным структурным дефектам (дислокации, агрегаты вакансий).

В системе N9 удается выделить две группы полос, несколько различающихся по поведению: это интенсивный дублет 2365 Å с группой фононных повторений и значительно более слабая (\approx в 17 раз) линия ~ 2400 Å. Эти линии имеют различную активность в спектрах возбуждения люминесценции (¹⁸), однако специальное исследование показывает, что соотношения их интенсивностей для каждого данного кристалла строго постоянно по зонам даже в случае очень сложной зональности, хотя возможно в небольшой степени изменяется от кристалла к кристаллу (точное измерение затруднено из-за сильного различия в коэффициентах поглощения полос).

Совокупность полученных экспериментальных данных можно объяснить в предположении, что дефект, связанный с полосами В1, — это про-

^{*} По данным электронной микроскопии (⁷, ¹⁶) для кристаллов типа Па характерна высокая плотность дислокаций.

странственное образование, наблюдаемое в виде дислокационной петли в плоскостях {111}. Полосу 2365 Å при этом следует принисать проявлению срединной части, а ~2400 Å — краевой части такого образования (соотношение интенсивностей между ними определяется размерами образования). Интересно, что по данным (⁷) подобные образования характерны для алмазов типа Ia и всегда сопровождают «пластинки». Отметим также, что система В1 всегда сопровождают «пластинки». Отметим также, что система В1 всегда сопровождает связанную с «пластинками» систему В2. Конкретной моделью таких образований могли бы быть конденсаты вакансий, стабилизорванные трехвалентным азотом. Эта модель, по-видимому, не является единственно возможной, в частности, присутствие вакансий не обязательно, и может быть уточнена дальнейшими исследованиями (например, прецизионными измерениями плотностей и др.).

Институт неорганической химии Сибирского отделения Академии паук СССР Новосибирск Поступило 12 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev., 115, 857 (1959). ² M. Seal, Phil. Mag., 13, 645 (1966). ³ E. C. Lightowlers, P. J. Dean, Diamond Research, 1964. ⁴ G. G. Rocco, O. L. Garzon, J. P. Carli, Intern. J. Appl. Rad. and Isotop., 17, 433 (1966). ⁵ B. И. Лисойван, E. B. Соболев, Marep. Bcecoюзн. совещ. по дефектам структ. в полупр., Новосибирск, ч. I, 1969, стр. 315. ⁶ E. B. Соболев, С. В. Ленская, B. И. Лисойван, ЖСХ, 9, 1029 (1968). ⁷ T. Evans, C. Phaal, Proc. Roy. Soc. A, 270, 538 (1962). ⁸ A. R. Lang, Proc. Phys. Soc., 76, 787 (1960). ⁹ E. B. Соболев, C. B. Ленская, Геология и геофизика, 2, 157 (1965). ¹⁰ P. J. Denn, Phys. Rev., A139, 588 (1965). ¹¹ E. B. Соболев, B. Е. Ильинидр., ФТТ, 11, 247 (1969). ¹² E. B. Соболев, B. Е. Ильинидр., ЖСХ, 11, 1048 (1970). ¹³ C. D. Clark, R. W. Ditchburn, H. B. Dyer, Proc. Roy. Soc. A, 234, 336 (1956). ¹⁴ B. И. Лисойван, P. Р. Диковская, Праборы и техн. эксп., 4, 164 (1969). ¹⁵ R. Mycolajewycz, J. Kalnajs, A. Smakula, J. Appl. Phys. Letters, 6(11), 227 (1965). ¹⁶ Physical Properties of Diamond Oxford, 1965. ¹⁷ А. А. Урусовская, Ю. Л. Орлов, ДАН, 154, 1099 (1964). ¹⁸ E. B. Соболев, B. E. Ильин, Журн. прикл. спектроскон., 7, 432 (1967).