

В. И. ЛИСОВАН, Е. В. СОБОЛЕВ

ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 18 VI 1973)

Природные алмазы, в том числе бесцветные совершенные монокристаллы, содержат в качестве основной примеси азот, концентрация которого меняется от кристалла к кристаллу и доходит до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ⁽¹⁻³⁾; содержание других примесей обычно на несколько порядков ниже. Атомы азота замещают в решетке алмаза атомы углерода, однако одиночные атомы N, обнаруживаемые методом э.п.р., составляют для бесцветных образцов в среднем около $2 \cdot 10^{-5}$ его общего содержания ⁽⁶⁾. Таким образом, основное состояние примесного азота — различного рода ассоциации.

В ⁽⁷⁾ было показано, что увеличение параметра решетки алмаза с увеличением содержания азота ⁽¹⁾ относится к примеси, входящей в решетку в виде пар соседних замещающих атомов N₂ (строение этой ассоциации однозначно доказывается по производным ассоциациям*, образующимся при облучении электронами с последующим отжигом ⁽⁸⁾). При этом минимальное значение параметра решетки наблюдается на алмазах с содержанием азота менее 10^{18} см^{-3} и по ⁽¹⁾ составляет $3,56683 \pm 0,00001 \text{ \AA}$ (при $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ и $T = 18^\circ \text{C}$). Весьма близкие значения получены и в других работах ^(5, 9).

Азот, находящийся в алмазе в виде сегрегаций предположительно по плоскостям октаэдра N_{S(111)}, практически не оказывает влияния на параметр решетки ⁽⁵⁾, при этом содержание азота в алмазах, содержащих эти дефекты (алмазы «промежуточного» типа), также близко подходит к максимальному значению $(3-4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

В алмазах известен еще один вид примесных сегрегаций, приводящих к появлению экстрарефлексов на рентгенограммах, — сегрегации в плоскостях куба. Размеры этих сегрегаций могут изменяться от 50 до 1000 Å, а возможно, даже и в более широких пределах ⁽¹⁰⁻¹²⁾. Есть много оснований полагать, что сегрегации состоят из азота N_{S(100)}, хотя прямых аналитических доказательств пока мало**. Такая форма вхождения азота является неосновной ⁽¹³⁾. Наиболее вероятная модель строения N_{S(100)} предложена в ⁽¹⁴⁾. Поскольку в момент создания этой модели преобладало мнение, что эта форма вхождения азота является основной, то считалось, что именно она отвечает за изменения параметра решетки алмаза. В работах этих представлений Лапг показал, что деформация решетки должна быть анизотропной.

Для концентрации азота в форме N_{S(100)}, равной 10^{-3} или $1,76 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, ожидалось в зависимости от (hkl) следующие изменения межплоскостных расстояний $(\Delta d/d) \cdot 10^5$: +22 (111), -11 (220), +4 (311), +5,5 (400), +1,1 (331). Рентгенографическое подтверждение знака и величины $\Delta d/d$ явилось бы доказательством правильности модели сегрегаций, а следовательно, и их азотной природы.

* Комплексы азотных пар с вакансиями V: N₂V (э.п.р.) и VN₂V (НЗ-5032 А).

** При изучении кристаллов с N_{S(111)}, характеризующихся в п.-к. поглощении полосами системы B1 ⁽³⁾, нами определено содержание азота на одном образце с наложением полос B1 и B2 (полосы системы B2 вызываются N_{S(100)}). Содержание азота оказалось несколько выше, чем это следовало только из вклада N_{S(111)}, но в хорошем соответствии с предполагаемым вкладом N_{S(100)} ⁽¹³⁾.

Измерения параметра решетки, проведенные на двух алмазах с экстрарефлексами ⁽¹⁵⁾ с использованием отражающих плоскостей {331} и {220} как будто бы подтверждают выводы работы ⁽¹⁴⁾ — алмаз с очень сильными экстрарефлексами имел наименьший параметр решетки, ниже уже упомянутого значения для беспримесных алмазов.

С другой стороны, принято считать, что появление выделений новой фазы не приводит к каким-либо изменениям параметра решетки твердого раствора, на чем собственно и основан один из методов нахождения границы растворимости (например, ⁽¹⁶⁾). Поэтому экспериментальное определение параметра решетки алмаза с сильными экстрарефлексами при использовании разных (hkl) представляет значительный интерес.

Реальные монокристаллы природных алмазов обычно содержат целый набор дефектов с участием азота, при этом в наибольших концентрациях азот находится в N_2 , $N_{S(111)}$ и $N_{S(100)}$. Из большого числа кристаллов удается выбрать образцы, в которых азот находится преимущественно в N_2 ^(1, 8) или $N_{S(111)}$ ⁽⁵⁾. $N_{S(100)}$ встречаются только в совокупности с $N_{S(111)}$ и N_2 ; реже только с $N_{S(111)}$, поэтому влияние $N_{S(100)}$ на параметр решетки можно рассматривать только на фоне изменений, вызываемых и N_2 , и $N_{S(111)}$. Следует учитывать также зональность в распределении различных форм вхождения азота ⁽¹⁷⁾.

В настоящей работе использованы образцы с различной интенсивностью экстрарефлексов из числа изученных ранее ⁽¹⁸⁾. Из части отобранных октаэдрических кристаллов были изготовлены пластины толщиной 0,4—0,6 мм, содержащие центральную часть исходного образца. Пластины были примерно параллельны (001). Все образцы изучались методом двулучепреломления на микроскопе МП-7 по методу ⁽¹⁹⁾, что позволяло иметь общую картину распределения внутренних напряжений в каждом образце. С использованием медного излучения на камере КРС по известной методике ⁽¹²⁾ были получены топограммы брэгговских отражений {111} для всех образцов и шипового вдоль [001] отражения для нескольких кристаллов с наиболее сильными экстрараотражениями. Брэгговские топограммы позволяли наблюдать с достаточно высоким разрешением зональное строение образцов и распределение дислокаций, а топограммы шиповых отражений давали распределение $N_{S(100)}$. Характер распределения N_2 изучался с помощью топограмм у.-ф. поглощения ($\lambda=2967 \text{ \AA}$), а $N_{S(111)}$ и $N_{S(100)}$ — по п.-к. поглощению. Сравнительное изучение полученных топограмм позволяло выбрать наиболее интересную для измерений параметра решетки область в каждом образце.

Локальное (размер пучка $0,05 \cdot 0,20 \text{ мм}^2$) прецизионное определение параметра решетки осуществлялось с помощью установки, описанной в ⁽²⁰⁾. На каждом образце измерения проводились в ряде точек, при этом использовались отражающие плоскости с различными индексами.

На рис. 1 приведены топограммы алмазной пластинки толщиной 0,53 мм, вырезанной под углом $7,5^\circ$ к (001). Из топограмм видно, что кристалл рос почти симметрично относительно центра образца. На топограммах брэгговского отражения видны ростовые дислокации и особенно выделяются зоны роста, проявляющиеся в виде концентрических «рамок» — следов октаэдрических плоскостей. Подобная же рамочная структура фиксируется и в распределении по кристаллу N_2 и $N_{S(100)}$ *.

Параметр решетки измерялся от точки А до точки В через 0,2 мм. Результаты измерений приведены на рис. 2а. Погрешности при измерениях составляли: для плоскости (331) — $0,00001 \text{ \AA}$; для (004), (040), (400) — $0,00004 \text{ \AA}$ и для (202) — $0,00002 \text{ \AA}$. Использовалось $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, за исключением плоскости (202), для которой использовано $\text{StK}_{\alpha 1}$ -излучение; для измерений по (040) и (400) применена методика ⁽²¹⁾. В верхней час-

* Распределение $N_{S(100)}$, фиксируемое по рис. 1б, совпадает с распределением по I_∞ полосы $\approx 1370 \text{ см}^{-1}$. По изменению частоты этой полосы наблюдалось также изменение размеров $N_{S(100)}$ ⁽¹⁷⁾ — меньших в зонах с высоким содержанием N_2 .

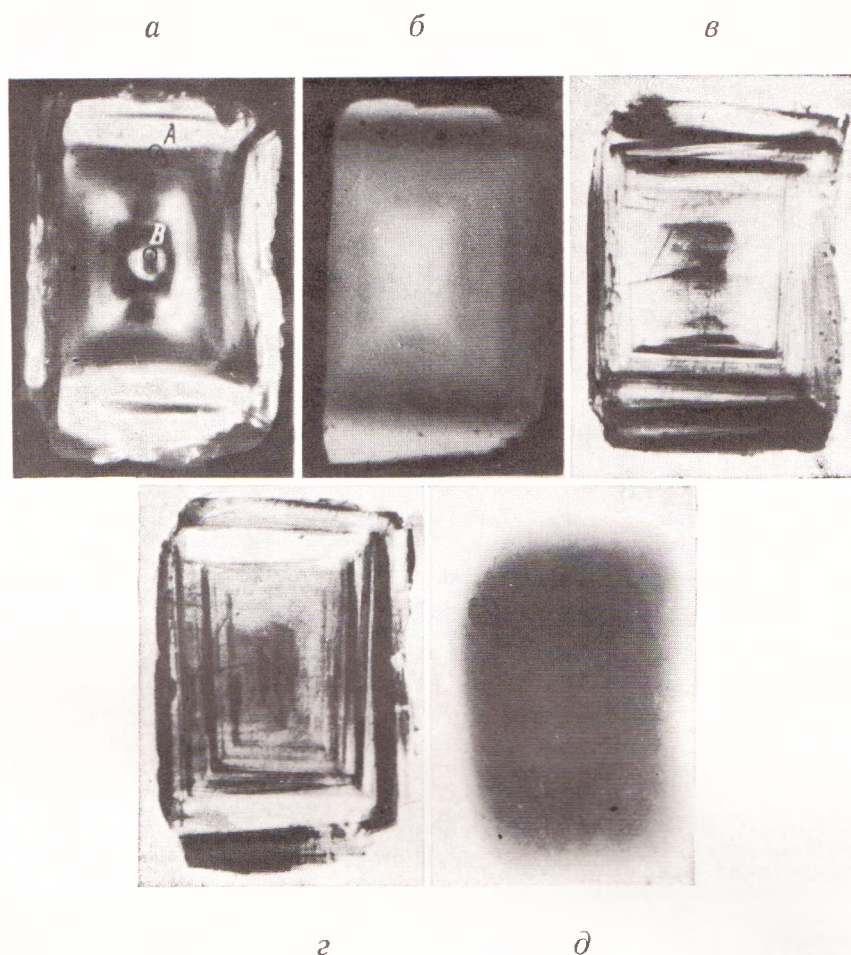


Рис. 1. Топограммы алмазной пластинки, вырезанной из октаэдрического кристалла: *а* — двулучепреломления (светлые области соответствуют участкам с большими напряжениями), *б* — у.-ф. поглощения (светлые области содержат меньше N_2 , все изменения в пределах $(2,2-4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), *в*, *г* — по брэгговским отражениям (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ соответственно, *д* — по шиповому отражению (шип вдоль $[001]$, связанный с (111) узлом обратной решетки, положение $\theta + 1^\circ$)

ти рисунка приведены полуширины кривых качания для (331), характеризующие степень совершенства решетки (инструментальная полуширина $\approx 180''$).

Наиболее точные измерения по (202) и (331) не обнаруживают ожидавшейся анизотропии, которую можно оценить следующим образом. Содержание азота в форме $N_{S(100)}$ порядка 10^{20} см^{-3} ⁽¹³⁾ приводит к коэффициенту поглощения K полосы $\approx 1370 \text{ см}^{-1}$ около 30 см^{-1} . Ланг привел смещения $\Delta d/d$ для $1,76 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и поскольку среднее по всему кристаллу значение $K_{1370} \approx 16 \text{ см}^{-1}$, то для зоны с сильными экстра-отражениями следует ожидать по крайней мере смещения $\Delta a_{(202)} \approx -10 \cdot 10^{-5}$ и $\Delta a_{(400)} \approx +5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$.

Результаты измерений на октаэдрическом образце ($K_{1370} \approx 20 \text{ см}^{-1}$) приведены на рис. 26. Погрешности для (111) — 0,00004 Å (измерения также на $\text{SrK}_{\alpha 1}$), для остальных отражений те же; по всем использованным плоскостям получены значения, совпадающие в пределах ошибки эксперимента, хотя оценка, аналогичная уже приведенной, дала $\Delta a_{(111)} \approx +30 \cdot 10^{-5}$ и $\Delta a_{(202)} \approx -15 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$.

Отсутствие макроанизотропии решетки алмаза, содержащего $N_{S(100)}$ следует также и из косвенных данных. Так, например, известно, что отчетливо наблюдаемые линии в двулучепреломлении возникают при $\Delta a/a \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$ Å ⁽¹⁾. Для первого из рассмотренных образцов смещения в решетке из-за $N_{S(100)}$ должны быть в несколько раз больше этой величины и, следовательно, на картину двулучепреломления, возникающего из-за изменения параметра решетки с изменением концентрации N_2 , должна накладываться в несколько раз более интенсивная картина, повторяющая распределение $N_{S(100)}$. Сравнение рис. 1а и 1б указывает на отсутствие такого явления. Аналогичное заключение можно делать и по результатам работы ⁽¹²⁾.

Приведенные экспериментальные данные, однако, не отвергают модель расположения атомов азота в $N_{S(100)}$ ⁽¹⁴⁾, получившую значительное количество косвенных подтверждений. Они лишь указывают, что смещения, вызываемые сегрегациями в решетке алмаза, не приводят к деформации всего кристалла, а являются сугубо локальными. По-видимому, следует считать, что в дифракции рентгеновских лучей зона искаженной решетки вокруг $N_{S(100)}$ проявляется только в экстра-отражениях и не приводит к смещению брэгговских максимумов.

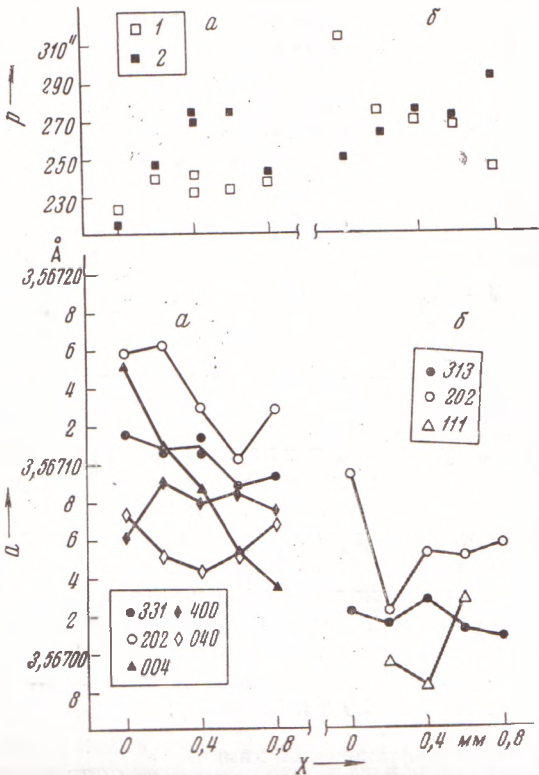


Рис. 2. Параметры решетки двух природных алмазов с сильными экстра-рефлексами, полученные с использованием отражающих плоскостей (111), (202), {400} и {331} и полуширины отражений {331} (отраженный пучок справа (1) и слева (2) от падающего ⁽²⁰⁾) при движении по кристаллу через 0,2 мм: а — от А к В на образце, топограммы которого приведены на рис. 1, б — по поверхности октаэдрического образца

Изменения параметра решетки от точки к точке, приведенные на рис. 2, вполне могут быть объяснены вариациями в содержании азота в форме N_2 . Последнее соображение может быть проиллюстрировано рис. 3, на котором приведены средние значения параметра решетки природных алмазов в зависимости от концентрации азота в форме N_2 . Прямая проведена по результатам (¹). Из рис. 3 следует, что параметр решетки алмазов с $N_{S(100)}$

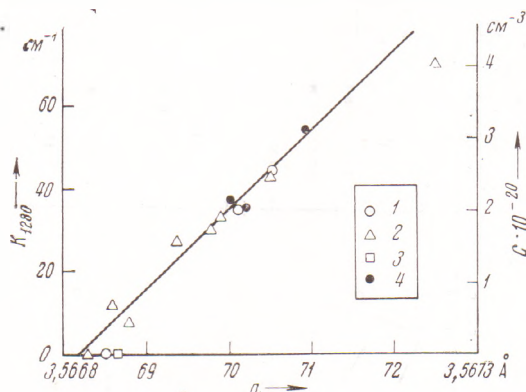


Рис. 3. Параметр решетки a алмазов в зависимости от концентрации (C) азота в форме N_2 или связанного с ней коэффициента K полосы 1280 cm^{-1} . 1, 2 — наши данные, 3 — данные (¹), 4 — данные по алмазам с экстра-рефлексами

хорошо укладывается на одну прямую с данными для всех других алмазов и $N_{S(100)}$, как и известные сегрегации в других материалах, не влияют на параметр решетки. Значения параметров решетки, полученные в работе (¹⁵), вероятно, приведены с преуменьшенной ошибкой. Это можно предположить из данных по полуширине отражения, равного 0,25 расстояния между отражениями $CuK_{\alpha 1}$ и $CuK_{\alpha 2}$ от плоскости (331), соответствующего примерно 360". Такая полуширина обычно наблюдается у кристаллов со значительными внутренними напряжениями, у которых параметр решетки, измеренный по отражениям от плоскостей с разными (hkl), может различаться на 0,00030 Å и более (⁴).

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
18 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev., **115**, 857 (1959). ² E. C. Lightowlers, P. J. Dean, Diamond Res., 1964. ³ M. Seal, Phil. Mag., **13**, 645 (1966). ⁴ G. G. Rosso, O. L. Garzon, J. P. Carli, Intern. J. Appl. Rad. and Isotopes, **17**, 433 (1966).
- ⁵ Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, ДАН, **204**, 88 (1972). ⁶ Е. В. Соболев, С. В. Ленская и др., Сборн. Проблемы петрологии и генетической минералогии, **2**, «Наука», 1970, стр. 223. ⁷ В. И. Лисойван, Е. В. Соболев, Матер. Всесоюз. совещ. по дефектам структуры в полупроводниках, Новосибирск, ч. 1, 1969, стр. 315.
- ⁸ Е. В. Соболев, Тез. докл. III симп. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск, 1972, стр. 71. ⁹ R. Mykolajewycz, J. Kalnajs, A. Smakula, Appl. Phys. Letters, **6** (14), 227 (1965). ¹⁰ E. Evans, C. Phaal, Proc. Roy. Soc. A, **270**, 538 (1962). ¹¹ T. Evans, R. K. Wild, Phil. Mag., **12**, 479 (1965). ¹² M. Takagi, A. R. Lang, Proc. Roy. Soc. A, **281**, 310 (1964).
- ¹³ Е. В. Соболев, С. В. Ленская, В. И. Лисойван, ЖСХ, **9**, 1029 (1968). ¹⁴ A. R. Lang, Proc. Phys. Soc., **84**, 871 (1964). ¹⁵ K. Lonsdale, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A240**, 249 (1947). ¹⁶ В. М. Глазов, В. С. Земсков, Физико-химические основы легирования полупроводников, «Наука», 1967, стр. 80. ¹⁷ Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, В. Ф. Соловьев, Тез. докл. III симп. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск, 1972, стр. 73.
- ¹⁸ Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, С. В. Ленская, ДАН, **175**, 582 (1967). ¹⁹ А. В. Варшавский, Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза, «Наука» 1968. ²⁰ В. И. Лисойван, Р. Р. Диковская, Приборы и техн. эксп., № 4, 164 (1969). ²¹ В. И. Лисойван, Тез. докл. VIII научн. конфер. ИХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971, стр. 42.