

В. И. ЛИСОЙВАН, 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  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (<sup>1-5</sup>); 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 (<sup>6</sup>). Таким образом, основное состояние примесного азота — различного рода ассоциации.

В (<sup>1</sup>) было показано, что увеличение параметра решетки алмаза с увеличением содержания азота (<sup>1</sup>) относится к примеси, входящей в решетку в виде пар соседних замещающих атомов N<sub>2</sub> (строение этой ассоциации однозначно доказывается по производным ассоциациям <sup>\*</sup>, образующимся при облучении электронами с последующим отжигом (<sup>8</sup>)). При этом минимальное значение параметра решетки наблюдается на алмазах с содержанием азота менее  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и по (<sup>1</sup>) 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 (<sup>5, 9</sup>).

Азот, находящийся в алмазе в виде сегрегаций предположительно по плоскостям октаэдра N<sub>S(111)</sub>, практически не оказывает влияния на параметр решетки (<sup>5</sup>), 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 экстра-рефлексов на рентгенограммах — сегрегации в плоскостях куба. Размеры этих сегрегаций могут изменяться от 50 до 1000  $\text{\AA}$ , а возможно, даже и в более широких пределах (<sup>10-12</sup>). Есть много оснований полагать, что сегрегации состоят из азота N<sub>S(100)</sub>, хотя прямых аналитических доказательств пока мало <sup>\*\*</sup>. Такая форма вхождения азота является неосновной (<sup>13</sup>). Наиболее вероятная модель строения N<sub>S(100)</sub> предложена в (<sup>14</sup>). 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 рамках этих представлений Лапг показал, что деформация решетки должна быть анизотропной.

Для концентрации азота в форме N<sub>S(100)</sub>, равной  $10^{-3}$  или  $1,76 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , ожидались в зависимости от (hkl) следующие изменения межплоскостных расстояний ( $\Delta d/d \cdot 10^6$ ): +22 (111), -11 (220), +4 (311), +5,5 (400), +1,1 (331). Рентгенографическое подтверждение этого и величины  $\Delta d/d$  явились бы доказательством правильности модели сегрегаций, а следовательно, и их азотной природы.

\* Комплексы азотных пар с вакансиями V: N<sub>2</sub>V (э.п.р.) и VN<sub>2</sub>V (Н3-5032  $\text{\AA}$ ).

\*\* При изучении кристаллов с N<sub>S(111)</sub>, характеризующихся в и.-к. поглощении полосами системы B1 (<sup>5</sup>), нами определено содержание азота на одном образце с наложением полос B1 и B2 (полосы системы B2 вызываются N<sub>S(100)</sub>). Содержание азота оказалось несколько выше, чем это следовало только из вклада N<sub>S(111)</sub>, но в хорошем соответствии с предполагаемым вкладом N<sub>S(100)</sub> (<sup>13</sup>).

Измерения параметра решетки, проведенные на двух алмазах с экстрапефлексами <sup>(15)</sup> с использованием отражающих плоскостей {331} и {220} как будто бы подтверждают выводы работы <sup>(14)</sup> — алмаз с очень сильными экстра-рефлексами 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, <sup>(16)</sup>). Поэтому экспериментальное определение параметра решетки алмаза с сильными экстра-рефлексами 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  $N_2$  <sup>(1, 8)</sup> или  $N_{S(111)}$  <sup>(5)</sup>.  $N_{S(100)}$  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 <sup>(17)</sup>.

В настоящей работе использованы образцы с различной интенсивностью экстра-рефлексов из числа изученных ранее <sup>(18)</sup>. 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 <sup>(19)</sup>, что позволяло иметь общую картину распределения внутренних напряжений в каждом образце. С использованием медного излучения на камере КРС по известной методике <sup>(12)</sup> были получены топограммы брэгговских отражений {111} для всех образцов и шилового вдоль [001] отражения для нескольких кристаллов с наиболее сильными экстра-отражениями. Брэгговские топограммы позволяли наблюдать с достаточно высоким разрешением зональное строение образцов и распределение дислокаций, а топограммы шиловых отражений давали распределение  $N_{S(100)}$ . Характер распределения  $N_2$  изучался с помощью топограмм у.-ф. поглощения ( $\lambda=2967$  Å), а  $N_{S(111)}$  и  $N_{S(100)}$  — по и.-к. поглощению. Сравнительное изучение полученных топограмм позволяло выбрать наиболее интересную для измерений параметра решетки область в каждом образце.

Локальное (размер пучка  $0,05 \cdot 0,20$  мм<sup>2</sup>) прецизионное определение параметра решетки осуществлялось с помощью установки, описанной в <sup>(20)</sup>. 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  $A$  до точки  $B$  через 0,2 мм. Результаты измерений приведены на рис. 2а. Погрешности при измерениях составляли: для плоскости {331} — 0,00001 Å; для (004), (040), (400) — 0,00004 Å и для (202) — 0,00002 Å. Использовалось  $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ -излучение, за исключением плоскости (202), для которой использовано  $\text{Cr}K_{\alpha 1}$ -излучение; для измерений по (040) и (400) применена методика <sup>(21)</sup>. В верхней час-

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

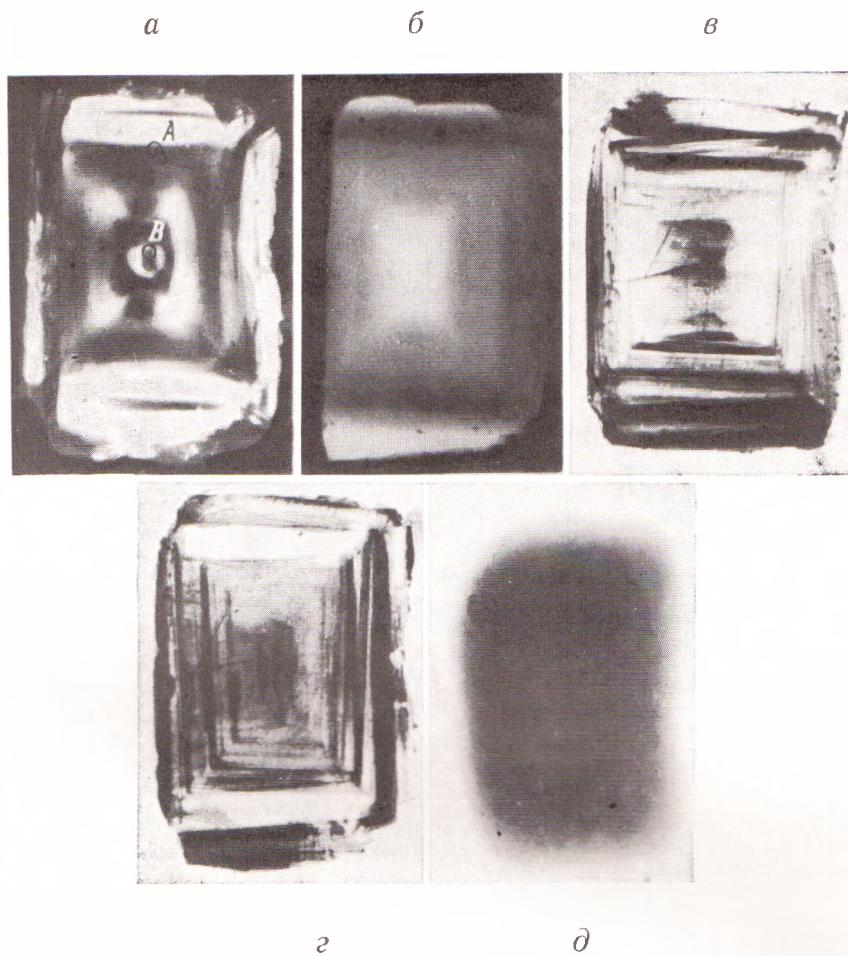


Рис. 1. Топограммы алмазной пластиинки, вырезанной из октаэдрического кристалла: *а* — двулучепреломления (светлые области соответствуют участкам с большими напряжениями), *б* — у.-ф. поглощения (светлые области содержат меньше  $N_2$ , все изменения в пределах  $(2,2-4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), *в*, *г* — по брэгговским отражениям  $(111)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  соответственно, *д* — по шиповому отражению (шип вдоль  $[001]$ , связанный с  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  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  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  (13)

приводит к коэффициенту поглощения  $K$  полосы  $\approx 1370 \text{ см}^{-1}$  около  $30 \text{ см}^{-1}$ .

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 экстрапротражениями 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. 2б. Погрешности для (111) —  $0,00004 \text{ \AA}$  (измерения также на  $\text{Cr}K_{\alpha 1}$ ), 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  $\Delta a/a \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  (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 экстрапротражениях и не приводит к смещению брэгговских максимумов.

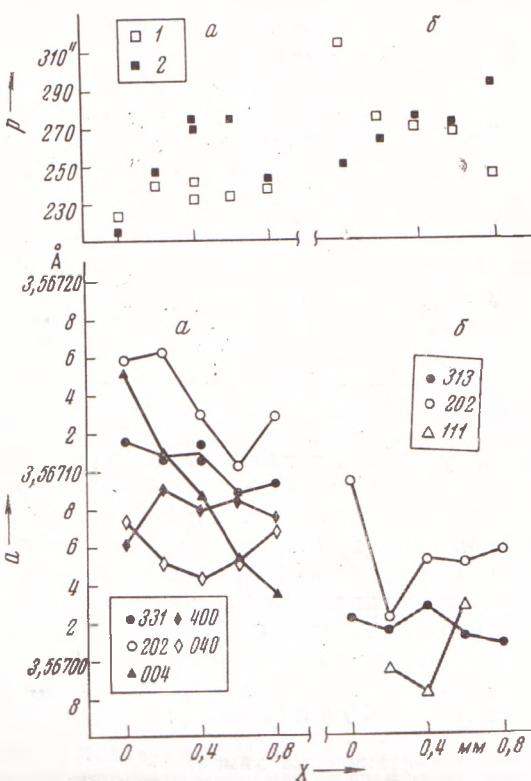


Рис. 2. Параметры решетки двух природных алмазов с сильными экстрапротражениями, полученные с использованием отражающих плоскостей (111), (202), {400} и {331} и полуширины отражений {331} (отраженный пучок справа (1) и слева (2) от падающего (20)) при движении по кристаллу через 0,2 мм: а — от А к В 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 <sup>(1)</sup>. Из рис. 3 следует, что параметр решетки алмазов с  $N_{S(100)}$

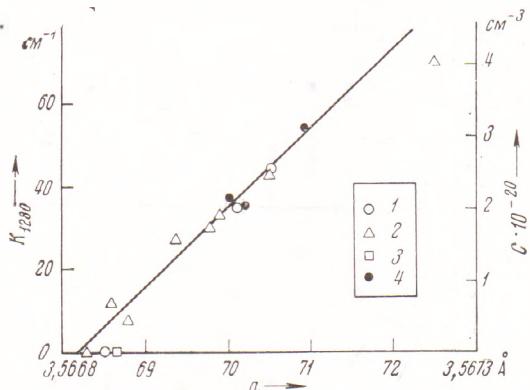


Рис. 3. Параметр решетки  $a$  алмазов в зависимости от концентрации ( $C$ ) азота в форме  $N_2$  или связанного с ней коэффициента  $K$  полосы  $1280 \text{ cm}^{-1}$ . 1, 4 — наши данные, 2 — данные <sup>(1)</sup>, 3 — данные <sup>(9)</sup>, 4 — данные по алмазам с экстраполексами

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 <sup>(15)</sup>, 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  $0,00030 \text{ \AA}$  и более <sup>(4)</sup>.

Институт неорганической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
18 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev., **115**, 857 (1959). <sup>2</sup> E. C. Lightowler, P. J. Dean, Diamond Res., 1964. <sup>3</sup> M. Seal, Phil. Mag., **13**, 645 (1966). <sup>4</sup> G. G. Rocco, O. L. Garzon, J. P. Carli, Intern. J. Appl. Rad. and Isotopes, **17**, 433 (1966).
- <sup>5</sup> Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, ДАН, **204**, 88 (1972). <sup>6</sup> Е. В. Соболев, С. В. Ленская и др., Сборник. Проблемы петрологии и генетической минералогии, 2, «Наука», 1970, стр. 223. <sup>7</sup> В. И. Лисойван, Е. В. Соболев, Матер. Всесоюзн. совещ. по дефектам структуры в полупроводниках, Новосибирск, ч. 1, 1969, стр. 315.
- <sup>8</sup> Е. В. Соболев, Тез. докл. III симп. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск, 1972, стр. 71. <sup>9</sup> R. Munkolajewicz, J. Kalnajs, A. Smakula, Appl. Phys. Letters, **6** (11), 227 (1965). <sup>10</sup> E. Evans, C. Phaai, Proc. Roy. Soc. A, **270**, 538 (1962). <sup>11</sup> T. Evans, R. K. Wild, Phil. Mag., **12**, 479 (1965). <sup>12</sup> M. Takagi, A. R. Lang, Proc. Roy. Soc. A, **281**, 310 (1964).
- <sup>13</sup> Е. В. Соболев, С. В. Ленская, В. И. Лисойван, ЖСХ, **9**, 1029 (1968).
- <sup>14</sup> A. R. Lang, Proc. Phys. Soc., **84**, 871 (1964). <sup>15</sup> K. Lonsdale, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **A240**, 219 (1947). <sup>16</sup> В. М. Глазов, В. С. Земсков, Физико-химические основы легирования полупроводников, «Наука», 1967, стр. 80. <sup>17</sup> 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.
- <sup>18</sup> Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, С. В. Ленская, ДАН, **175**, 582 (1967).
- <sup>19</sup> А. В. Баршавский, Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза, «Наука», 1968. <sup>20</sup> В. И. Лисойван, Р. Р. Диковская, Приборы и техн. эксп., № 4, 164 (1969). <sup>21</sup> В. И. Лисойван, Тез. докл. VIII научн. конфер. ИИХ СО АН СССР, Новосибирск, 1971, стр. 42.