

Ю. А. КЛЮЕВ, В. И. НЕПША, Ю. А. ДУДЕНКОВ,
С. Д. ЗВОНКОВ, В. М. ЗУБКОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АЛМАЗОВ РАЗНЫХ ТИПОВ *

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 VIII 1971)

Накопленный к настоящему времени материал по спектрам поглощения алмазов в широком диапазоне длин волн позволяет выделить ряд корреляционных спектров в качестве основы для подразделения алмазов на типы Ia, Ib, IIa, IIb и III. Впервые классификация наиболее распространенных в природе алмазов на типы I и II, которые соответствуют принятым в настоящее время обозначениям Ia и IIa, была предложена в (1).

Алмазы типа IIa наиболее близки по спектральным характеристикам к идеальным кристаллам, в частности, в силу симметрии кристаллической решетки в них отсутствует поглощение в однофононной области, а электронные спектры поглощения характеризуются только межзонными переходами (5,5 эв). К типу IIb относят алмазы с полупроводниковыми свойствами. Известные к настоящему времени природные алмазы этого типа имеют примесную систему полос в области, перекрывающейся с поглощением, обусловленным двух-трехфононными решеточными процессами (2).

Спектры алмазов типов Ia и Ib характеризуются запрещенными для идеальной алмазной решетки однофононными переходами, которые проявляются в форме типовых наборов полос, и соответствующим поглощением в у.-ф. и видимой областях спектра. Характерные спектры поглощения алмазов типов Ia, Ib и IIa приведены на рис. 1, а их характеристики отражены в табл. 1.

Как показали аналитические исследования (3), спектры поглощения алмазов типа Ia обусловлены примесью азота. При этом коэффициент поглощения α , см⁻¹, полосы 1282 см⁻¹ связан с концентрацией азота N , ат/см³, соотношением $N = 5,8 \cdot 10^{18} \alpha$. Отсутствие сигналов э.п.р., характерных для одиночных замещающих атомов азота, а также рентгенографические исследования позволили предположить, что азот в алмазах типа Ia расположен в форме пластинчатых агрегаций в плоскости {100} (4). Согласно другой точке зрения (5), полоса 1282 см⁻¹ обусловлена парамагнитными ассоциациями двух замещающих атомов азота, а пластинчатым агрегациям приписана полоса в области локальных колебаний решетки (1370 см⁻¹), часто присутствующая в спектрах поглощения алмазов.

Наши исследования колебательных спектров алмазов, подвергнутых воздействию высоких температур и давления в области стабильности алмазной фазы, показали, что уменьшение интенсивности полосы 1370 см⁻¹ сопровождается увеличением интенсивности полосы 1282 см⁻¹. При этом количество парамагнитных азотных центров после обработки возрастало, что отмечалось ранее (6). Этот результат можно объяснить как следствие изменения состояния примесного азота в решетке, характеризуемого указанными полосами.

Таким образом, наблюдаемый эффект не противоречит представлению, что полоса поглощения 1370 см⁻¹ обусловлена примесным азотом в форме

* Содержание статьи докладывалось на XVII съезде по спектроскопии в июле 1971 г.

пластинчатых агрегаций, а полоса 1282 см^{-1} связана с меньшими по размерам азотными образованиями, которые составляют основную форму примесного азота в алмазе (³, ⁴).

Спектры поглощения алмазов типа Iв определяются наличием в решетке одиночных замещающих атомов азота, имеющих характерный спектр э.п.р., что на первый взгляд упрощает определение эффективности поглощения этих центров в и.-к. спектрах. Тем не менее это не сделано для природных кристаллов вследствие исключительной редкости алмазов чистого типа Iв. Поэтому эффективность поглощения одиночных примесных атомов азота в и.-к. спектрах была определена только для синтетических алмазов. В соотношении $N = K\alpha_\nu$ (для $\nu = 1130 \text{ см}^{-1}$) по данным (⁸) $K \approx 0,7 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^2$; по данным работы (⁹) $K = 4,4 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^2$. Измеренный нами коэффициент K для различных синтетических алмазов изменялся

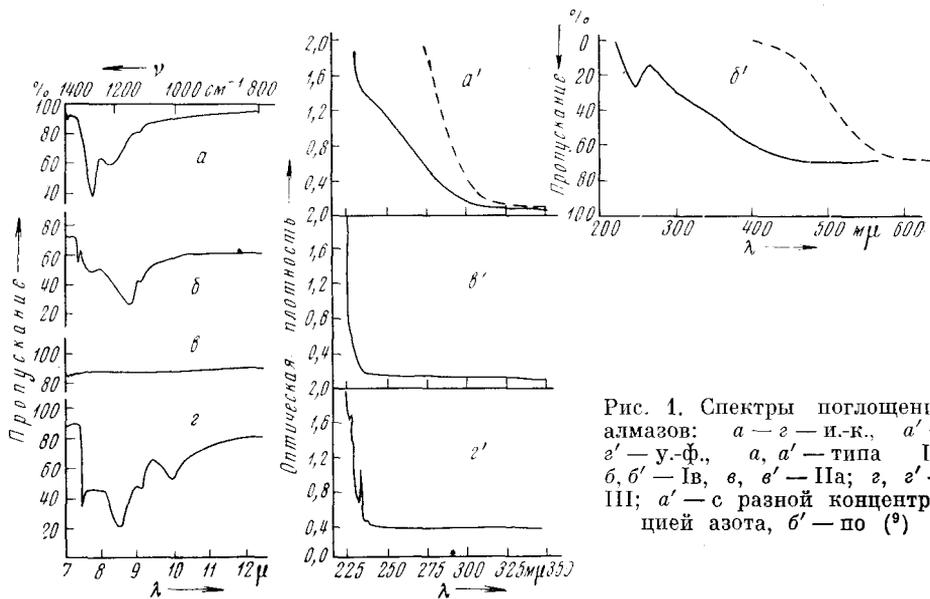


Рис. 1. Спектры поглощения алмазов: $a - z$ — и.-к., a' — z' — у.-ф., a, a' — типа Ia; b, b' — Iв, g, g' — IIа; z, z' — III; a' — с разной концентрацией азота, b' — по (⁹)

от $0,8 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^2$. Можно с уверенностью сказать, что полученные данные являются несколько заниженными, так как в большинстве исследованных алмазов трудно контролировать вклад в поглощение на 1130 см^{-1} от иных форм азота и других дефектов.

Разделение алмазов на типы по спектрам поглощения является весьма условным, так как большинство из них содержит в однофононной части спектра большое число перекрывающихся полос, т. е. практически природные алмазы следует относить к смешанным типам. Отсюда возникает ряд несоответствий при классификации алмазов в работах различных авторов.

Сезерлендом (¹⁰) полосы поглощения однофононной области, встречающиеся в большинстве природных алмазов типа I (в обозначении (¹)), были разделены на две системы:

А (полосы с максимумами $1282, 1203, 1093$ и 480 см^{-1});

В ($1426, 1372, 1332, 1171, 1003, 780, 328 \text{ см}^{-1}$).

Система В, по мнению автора, коррелировала по интенсивности с системой N3 (система с головной линией 4152 \AA). В работе (¹¹) было предложено называть алмазами промежуточного типа алмазы с комбинациями полос ($a, 0$) и ($0, e$), где a характеризует поглощение в области 415 мк ; e — поглощение в области 315 мк .

В дальнейшем В-систему полос подразделили (¹²) на две подсистемы: B_1 ($1010, 1100, 1175, 1331 \text{ см}^{-1}$) и B_2 ($330, 1365, 1430 \text{ см}^{-1}$). Было установлено также, что B_1 -система связана по интенсивности с системой N9 в у.-ф.

(система полос в области 220—250 м μ), в то время как система В₂ статистически связана с системой N3. Тем не менее название «промежуточный тип» используется в литературе по алмазам и к ним относят либо алмазы с пониженной концентрацией азота, ответственного за А-систему полос, и соответственно с небольшими коэффициентами поглощения в у.-ф. (в области 300 м μ), либо алмазы, и.к. спектры поглощения которых представлены В₁ системой полос.

Проведенные нами исследования алмазов различных типов подтвердили оправданность выделения В₁-системы в и.-к. спектрах и ее взаимосвязь с системой N9 в у.-ф. Кроме того, подобные алмазы характеризуются также и рядом других только им присущих свойств, например, микротвердостью (¹³). Характерной, но неоднозначной чертой алмазов типа III является желто-зеленая люминесценция при возбуждении в области 220—240 м μ и в области 300 м μ (система полос S2 по (¹⁴)).

Неоднозначность проявления данного свойства заключается в том, что наличие S2-системы в спектре свечения предполагает присутствие в алмазе центров, ответственных за В₁-систему полос поглощения в и.-к. и

Таблица 1

Тип алмаза	И.-к. поглощение в области 7—13 м μ , см ⁻¹	У.-ф. поглощение, м μ
Ia	1282; 1215; 1100 см ⁻¹ (рис. 1a)	Поглощение, < 320 (рис. 1a')
Ib	1350; 1130; 1100 (рис. 1б)	Поглощение, < 550 $\lambda_{\max} = 270$ м μ (рис. 1б')
IIa	Нет (рис. 1в)	Край поглощения, 225 м μ (рис. 1в')
IIb	То же	То же
III	1332; 1175; 1100; 1010 (рис. 1з')	Край поглощения, 225 м μ + система N9 (220—250 м μ) (рис. 1з')

П р и м е ч а н и я. 1. В области 2,5—6 м μ все алмазы имеют тождественный спектр, обусловленный колебаниями решетки. В алмазах типа IIb в этой области накладываются линии поглощения, вызванные электронными переходами. 2. Спектры поглощения алмазов типа IIa и IIb в области 7—13 м μ тождественны.

N9-систему в у.-ф., в то время как обратная зависимость не всегда выполняется. Следовательно, для образования центров S2 люминесценции необходимо, по крайней мере, существование в кристалле дефектов, характеризующих алмазы типа III. Наиболее типичным распределением в кристалле центров, ответственных за S2-систему свечения, является концентрически-зональное распределение по октаэдру. Следует заметить, что секториальная люминесценция, встречающаяся в алмазах значительно реже зональной, в большинстве случаев представлена также S2-системой.

Природные алмазы, имеющие только В₁-систему полос в и.-к. и систему N9 в у.-ф., как правило, не дают сигнала э.п.р. при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Все это дает возможность выделить в отдельный тип алмазов, названный нами типом III (¹³, ¹⁵), алмазы, имеющие преимущественно В₁-систему полос поглощения в и.-к. и систему N9 в у.-ф., тем более, что среди алмазов с пониженным количеством азота ($N \leq 10^{19}$ ат/см³) подобных алмазов встречается достаточно много (¹⁶). Дефекты, ответственные за проявление типа III, пока не идентифицированы.

Все пять типов алмазов, и.-к. спектры которых в области однофононного поглощения существенно различаются, должны различаться интенсивностью поглощения в области многофононных процессов. Дейст-

вительно, по ⁽¹⁷⁾ наличие примесей или дефектов решетки вызывает дополнительные деформации электронных оболочек атомов, благодаря чему взаимодействие их при колебаниях решетки с электромагнитным излучением увеличивается, сопровождаясь увеличением поглощения. По нашим измерениям поглощение в максимумах основных полос в двухфононной области для алмазов типов IIa, III и Ia различно и соответственно равно $13,8 \pm 0,5$; $14,3 \pm 0,3$ и $14,9 \pm 0,2$ см⁻¹ (полосы 2020 и 2155 см⁻¹) и $4,6 \pm 0,3$; $5,2 \pm 0,1$ и $5,05 \pm 0,1$ см⁻¹ (полоса 2500 см⁻¹), что не было замечено в прежних работах ^(3, 18, 19).

Таким образом, выделенные типы алмазов являются наиболее общими, а дефекты и примеси, определяющие их, наиболее распространенными. Комбинации этих основных дефектов в кристаллах характеризуют все многообразие природных алмазов, которое существенно дополняется другими неосновными дефектными центрами, как, например, «platelets» (полоса 1365 см⁻¹ в и.-к. спектре), N3, N3, N4 и т. д.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. Л. Орлову за полезное обсуждение материалов статьи.

Всесоюзный научно-исследовательский и
конструкторско-технологический институт
природных алмазов и инструмента
Москва

Поступило
11 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Robertson, I. I. Fox, A. E. Martin, Phil. Trans. Roy. Soc., A232, 463 (1934). ² J. F. H. Custers, Physica, 18, 489 (1952). ³ W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev., 115, 857 (1959). ⁴ F. C. Frank, Proc. Roy. Soc. A, 237, 168 (1956). ⁵ Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, С. В. Ленская, ДАН, 175, 582 (1967). ⁶ А. В. Никитин, М. И. Самойловичи др., ДАН, 182, 573 (1968). ⁷ G. Davies, Nature, 228, № 5273, 758 (1970). ⁸ Е. В. Соболев, Ю. А. Литвини др., ФТТ, 10, 2266 (1968). ⁹ R. M. Chrenko, H. M. Strong, R. E. Tuft, Phil. Mag., 23, 313 (1971). ¹⁰ G. V. B. M. Sutherland, D. E. Blackwell, W. G. Simera, Nature, 174, 901 (1954). ¹¹ C. D. Clark, R. W. Ditchborn, H. V. Duer, Proc. Roy. Soc. A, 234, 363 (1956). ¹² Е. В. Соболев, В. Е. Ильин и др., ФТТ, 12, 247 (1969). ¹³ Ю. А. Клюев, Ю. А. Дуделков и др., Науч.-техн. реф. сборн. Алмазы, № 5, 11 (1970). ¹⁴ В. Е. Ильин, Е. В. Соболев, О. П. Юрьева, ФТТ, 12, 2159 (1970). ¹⁵ В. И. Непша, С. Д. Звонков и др., Научно-техн. реф. сборн. Алмазы, № 2, 1 (1971). ¹⁶ Ю. А. Клюев, А. И. Рыков и др., ДАН, 189, 771 (1969). ¹⁷ M. Lax, E. Burstein, Phys. Rev., 97, 39 (1955). ¹⁸ I. I. Charette, Ind. Diam. Rev., 26, 144 (1966); Physica, 27, 1061 (1961). ¹⁹ Е. В. Соболев, С. В. Ленская, Геология и геофизика, № 2, 157 (1965).