

М. И. САМОЙЛОВИЧ, Г. Н. БЕЗРУКОВ, В. П. БУТУЗОВ, Л. Д. ПОДОЛЬСКИХ
ОСОБЕННОСТИ Э.П.Р. И И.-К. СПЕКТРОВ АЛМАЗОВ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ИЗОТОПОМ N¹⁵

(Представлено академиком Н. В. Беловым 27 VIII 1973)

При обсуждении спектра э.п.р. азота в природных алмазах, Лаубсером и де Призом (1) описаны две слабые линии (с отношением интенсивностей к основным линиям э.п.р. азота 1 : 200). Авторы работы (1) предположили, что данный дублет обязан изотопу N¹⁵, природное содержание которого составляет 0,65%, а спин ядра $J \neq 1/2$. В работе (2) было высказано другое предположение о природе этих линий.

Нами исследованы кристаллы искусственного алмаза, выращенные по обычной методике при высоких давлениях и температурах, легированные изотопом N¹⁵. Изотоп вводился в шихту в виде нитрида марганца, который был получен путем прокаливания металлического марганца в токе газообразного азота, обогащенного ($\geq 90\%$) изотопом N¹⁵. При синтезе в качестве катализатора-растворителя использовалась смесь никеля и марганца. Были приняты специальные меры к непопаданию азота из воздуха как при синтезе (что обычно имеет место), так и при получении нитрида марганца. Полученные кристаллы зеленого цвета имели размеры до 0,5 мм и поэтому все исследования (радиоспектрометр РЭ-13-01, $T=300^\circ\text{K}$) спектра э.п.р. велись на порошкообразных образцах. На рис. 1 показан спектр э.п.р. таких алмазов.

Обычно в искусственных и в некоторых разновидностях природных алмазов наблюдается спектр э.п.р. дисперсного парамагнитного азота, изоморфно заместившего углерод, со следующими константами спин-гамильтониана (для основного изотопа N¹⁴ (3)):

$$H = g_{is0}\beta H + A_{\parallel}J_xS_z + A_{\perp}(S_xJ_x + S_yJ_y), \quad S = 1/2, J = 1,$$

$$g_{is0} = 2,0024 \pm 0,0002; \quad A_{\parallel} = 40,8 \pm 0,2; \quad B = A_{\perp} = 29,2 \pm 0,2 \text{ э.}$$

В алмазах, обогащенных изотопом N¹⁵ (концентрация $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), соответствующие константы спин-гамильтониана, которые определялись по обычной методике (4) для порошкообразных образцов, оказались равными $g_{is0} = 2,0024 \pm 0,0005$; $A_{\parallel} = 58,1 \pm 0,5$; $B = A_{\perp} = 41,4 \pm 0,5 \text{ э.}$

Нет оснований считать, что для изотопа N¹⁵ изменяются величины вкладов в сверхтонкую структуру от 2s- и 2p-орбит. Поэтому, исходя из тех же значений C_s^2 и C_p^2 , определяемых по отношениям $C_s^2 = A_{is0}/A_s^*$ и $C_p^2 = B/B^*$ (где константы со звездочкой относятся к свободным атомам), можно рассчитать A_{\parallel} и A_{\perp} для изотопа N¹⁵. Для свободных атомов имеем: $A_{is0} = 552 \text{ э}$ и $2B = 34 \text{ э}$ — для изотопа N¹⁴; $A_{is0} = 775 \text{ э}$ и $2B = 48 \text{ э}$ — для изотопа N¹⁵ (4). Тогда ожидаемые величины главных значений тензора с.т.с. для изотопа N¹⁵ равны $A_{\parallel} = 57,74 \text{ э}$ и $A_{\perp} = 40,96 \text{ э}$. В пределах ошибки измерения они совпадают с приведенными выше экспериментальными значениями.

И.-к. спектры алмазов, легированных изотопом N¹⁵, были получены с помощью спектрофотометра Leitz-III с призмой NaCl и микроосветителем. На рис. 2 приведена однофононная область спектра поглощения такого алмаза. Положения полос поглощения в изученных образцах (с точно-

стью $\pm 3 \text{ см}^{-1}$) следующие: 1350, 1300, 1120, 1100, 1065 см^{-1} (последние представлены в виде перегибов). Тогда как в обычных алмазах (т. е. содержащих изотоп N^{14}) положение полос следующее: 1350, 1300, 1135, 1100 см^{-1} .

Кристалл идеального алмаза, который состоит из нейтральных атомов, не имеет электрического момента первого порядка, что приводит к запрету для процессов поглощения с участием одного колебания решетки. Однако, как показал Лоудсон (5), в решетках типа алмаза в присутствии примесного атома оптически активными становятся все колебания. При

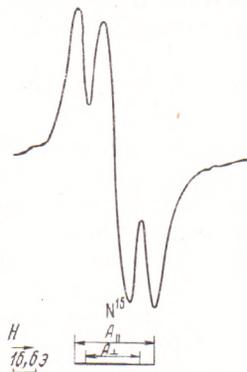


Рис. 1

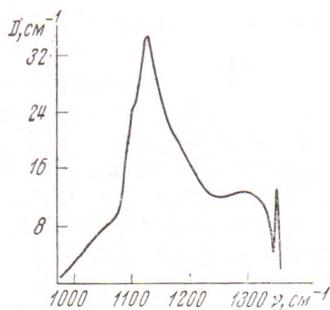


Рис. 2

этом, если в резонансных колебаниях участвует сам примесный атом, то частота и ширина резонансного поглощения убывают с возрастанием массы примеси, а высота пика увеличивается (6). Сдвиг полосы 1135 см^{-1} до 1120 см^{-1} (в алмазах, легированных изотопом N^{15}) таков, что отношение этих частот равно корню квадратному из приведенных масс изотопов N^{14} и N^{15} (по отношению к основному изотопу C^{12}).

Полоса 1350 см^{-1} относится к так называемым истинно локальным колебаниям (7), т. е. к частотам нормальных колебаний кристалла, изменившимся при внедрении примесного атома (для алмаза рамановская частота $\omega_L = 1332 \text{ см}^{-1}$). Из структурных примесей, попадающих в искусственные алмазы (в природных алмазах наблюдается полоса 1365 см^{-1}), кроме азота обычно присутствует алюминий (8). Что касается полосы 1100 см^{-1} , то в алмазах с изотопом N^{15} она представлена как полосой 1100 см^{-1} , так и полосой сдвинутой в область 1065 см^{-1} . Следовательно, в обычных алмазах мы имеем дело с наложением полос двух различных типов, одна из которых относится также к резонансным колебаниям. Большой сдвиг свидетельствует о необходимости учета в этом случае ангармоничности колебаний.

Ранее уже обращалось внимание на то, что спектры поглощения алмазов приблизительно воспроизводят функцию распределения частот оптических колебаний алмаза. При этом было установлено, что поглощение в области частот 300–1300 см^{-1} связано с наличием тех или иных примесей, хотя природа дефектов, ответственных за различные полосы, остается неясной. В ряде работ (например, (10)) предполагалось, что за полосы 1100, 1215 и 1280 см^{-1} ответственны ассоциации двух замещающих атомов азота, за полосы 1010, 1100, 1175 и 1330 см^{-1} — дислокационные петли, ориентированные параллельно плоскости (111), а за полосы 1365, 1430 см^{-1} — пластинчатые сегрегации атомов азота в плоскости (100). В исследованных нами образцах имеется асимметричная полоса в области 1280–1330 см^{-1} , которая, по-видимому, образуется в результате наложения полос 1280 и 1330 см^{-1} . Отсутствие сдвига у этих полос свидетельствует о том, что они не связаны с колебаниями, в которых участвуют атомы

азота, а обусловлены какими-либо другими дефектами, например, вакансиями атомов углерода (акцепторные дефекты), которые всегда присутствуют в азотсодержащих алмазах⁽¹¹⁾.

Если все же предполагать, что полосы 1100 (несместившая часть полосы), 1280 и 1330 см⁻¹ связаны непосредственно с примесным азотом, то их следует отнести к переходам между электронными уровнями азота. Неспаренный электрон последнего, как это следует из теоретико-группового анализа⁽¹²⁾, локализован на уровне, представляющем собой антисвязывающую орбиталь, имея в качестве вышележащих невырожденный и дважды вырожденный уровни, обусловленные суперпозицией антисвязывающих орбиталей трех эквивалентных атомов ближайшего окружения. Не исключено, что некоторые из этих полос относятся к электронным переходам азотных комплексов. Поскольку в этом случае должно идти заполнение нижних уровней, то и-к. спектры алмазов с сегрегированными формами примеси азота должны отличаться смещением максимума интегрального поглощения в коротковолновую сторону по сравнению с алмазами с дисперсным азотом. Действительно, для природных алмазов, содержащих, главным образом, парамагнитный азот (тип Ib), максимум поглощения приходится на область 1100 см⁻¹, тогда как для алмазов с непарамагнитными формами азота (тип Ia) максимум лежит в области 1280 см⁻¹⁽¹³⁾.

Таким образом, полученные данные позволяют идентифицировать природу некоторых полос и-к. спектров и линий э.п.р. в алмазах со структурной примесью азота.

Авторы выражают благодарность Ю. А. Ключеву за снятие и-к. спектров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья
Александров Владимирской обл.

Поступило
17 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. N. Loubser, L. du Preez, Brit. J. Appl. Phys., v. 16, 457 (1965). ² В. Н. Лазукин, А. Н. Терентьевский, Тез. докл. юбилейн. конфер. по парамагнитному резонансу, Казань, 1969. ³ W. V. Smith, P. P. Sorokin, G. I. Lasher, Phys. Rev., v. 115, 1546 (1959). ⁴ П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, М., 1970. ⁵ R. Loudson, Proc. Phys. Soc., v. 89, 379 (1964). ⁶ А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристалла, М., 1968. ⁷ И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, т. 18, 297 (1948). ⁸ А. В. Никитин, М. И. Самойлович, К. Ф. Ворожейкин, ФТТ, т. 10, 2200 (1968). ⁹ M. Lox, E. Burstein, Phys. Rev., v. 97, 39 (1955). ¹⁰ Е. В. Соболев, В. Е. Ильин и др., ФТТ, т. 11, 1247 (1969). ¹¹ T. Evans, Physical Properties of Diamand, Oxford, 1965, p. 116. ¹² M. N. L. Pryse, *ibid.*, p. 251. ¹³ H. B. Dyer, F. A. Raal et al., Phil. Mag., v. 11, 763 (1965).