

В. Г. МАЛОГОЛОВЕЦ, А. С. ВИШНЕВСКИЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОГЛОЩЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКИМИ АЛМАЗАМИ В ОДНОФОННОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 10 VI 1975)

Поглощение алмазом в однофоновной области ($700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) обусловлено примесями и структурными дефектами кристаллической решетки. По характеру поглощения в этом районе большинство кристаллов синтетического алмаза (с.а.) относится, согласно принятой классификации (¹) к типу 1b. Алмазы этого типа (как природные, так и синтетические) характеризуются тем, что основная примесь в них — азот — входит в решетку преимущественно в диспергированной парамагнитной форме (центр C). Спектры поглощения с.а., опубликованные различными исследователями, по форме практически идентичны: слабые перегибы при 1065 и 110 см^{-1} , интенсивная главная полоса поглощения с максимумом при 1135 см^{-1} , полоска в районе $1250\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ и острая полоска при 1345 см^{-1} (рис. 1, 1). Интенсивность полосы 1135 см^{-1} коррелирует с концентрацией парамагнитного азота, определенного методом э.п.р. (²⁻⁴).

При специальном легировании кристаллов различными элементами (B, Al, Si, Ga, Ti, As, ¹³N и ¹⁵N) спектры однофоновного поглощения несколько видоизменяются. Особенности таких спектров рассмотрены в (⁵⁻⁷).

В настоящей работе при изучении более 200 монокристаллов (размером $0,4\text{--}1,0\text{ мм}$) с.а. различного габитуса, выращенных в системе Ni — Mn — C без введения в шихту специальных добавок, обнаружены новые, ранее не обсуждавшиеся полосы поглощения. Спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20 с использованием микроприставки. Коэффициент поглощения α_λ рассчитывали по методу внутреннего стандарта, в качестве которого выбрана полоса поглощения решетки алмаза 2030 см^{-1} .

В ИК спектрах большого количества исследованных кристаллов с.а. наряду с поглощением, обусловленным диспергированным азотом, присутствуют полосы 990 , 1065 , $1290\text{--}1320$ и 1335 см^{-1} (рис. 1, 2—6). Интенсивность этих полос менялась от образца к образцу симбатно, независимо друг от друга они не наблюдались. Встречались кристаллы, для которых форма однофоновного поглощения определялась в основном этими дополнительными полосами. Естественно ожидать, что они обусловлены некоторым нарушением алмазной решетки, отличным от центра C. В дальнейшем будем называть это нарушение «центром D», а перечисленные выше полосы — «системой D».

Анализ большого количества спектров поглощения с.а. показал, что для кристаллов, содержащих только центр C, справедливо отношение $\alpha_{1135}/\alpha_{1290}=2,9\pm 0,3$ в широком интервале значений α_{1135} ($3\text{--}30\text{ см}^{-1}$). А для кристаллов, содержащих оба центра, $\alpha_{1135}/\alpha_{1290}$ всегда меньше 2,9. В наших экспериментах $\alpha_{1135}/\alpha_{1290}$ было наименьшим (0,3) у кристаллов с малой концентрацией парамагнитного азота и относительно большим содержанием центра D.

Некоторой количественной мерой содержания центров D в с.а. может служить избыточное (по сравнению с с.а. чистого типа 1b) поглощение при 1290 см^{-1} :

$$\Delta\alpha_{1290}=\alpha_{1290}-\frac{\alpha_{1135}}{2,9}.$$

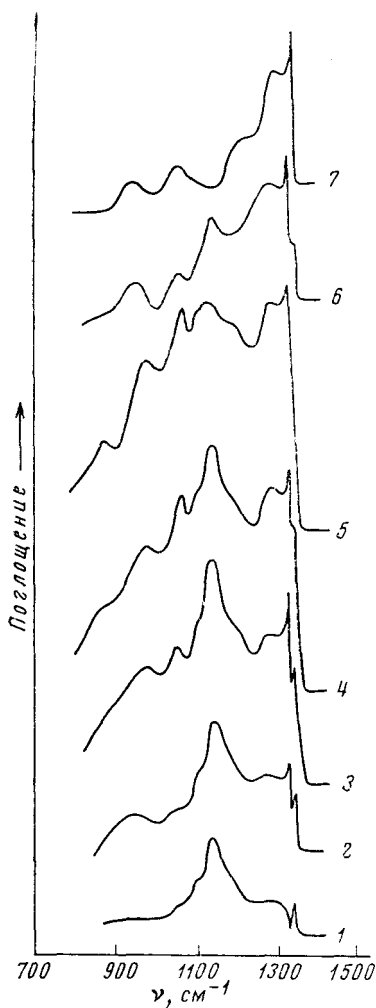


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ИК-поглощения синтетического алмаза: 1 — с.а. чистого типа 1b (центр C); 2–6 — с.а. с центрами C и D; 7 — дифференциальный спектр поглощения, обусловленного центром D (кристалл 6 относительно 1)

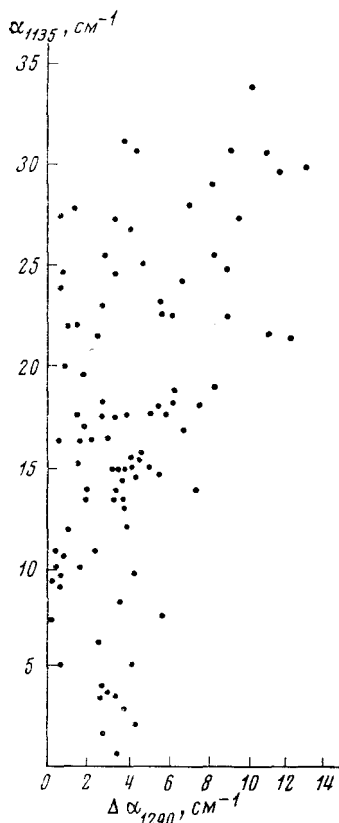


Рис. 2

Рис. 2. Связь между содержанием парамагнитного азота (α_{1135}) в с.а. и избыточным поглощением при 1290 см^{-1} (центр D)

Сравнение значений α_{1135} и $\Delta\alpha_{1290}$ для 90 кристаллов (рис. 2) свидетельствует о том, что прямой связи между парамагнитным азотом и содержанием центра D в исследованных с.а. нет. С уменьшением отношения $\alpha_{1135}/\alpha_{1290}$ форма однофононного поглощения кристаллов претерпевает существенные изменения (рис. 1, 2–5). Характерной чертой приведенных спектров является наличие полосы поглощения при рамановской частоте 1335 см^{-1} . Ее относительная интенсивность зависит от соотношения концентраций центров C и D (максимум полосы 1335 см^{-1} совпадает с минимумом в спектре поглощения с.а. чистого типа 1b). При больших концентрациях центра D наблюдается заметное уширение полосы 1135 см^{-1} (спектр 5). Нам удалось подобрать несколько кристаллов с.а. одинаковой толщины и обладающих равным поглощением при 1135 см^{-1} ; при этом в каждой паре кристаллы отличались один от другого формой поглощения

в однофононной области (спектры 1 и 6). Используя дифференциальный метод записи спектра, мы выделили поглощение, обусловленное лишь центром *D* (спектр 7). Полученный спектр внешне несколько напоминает спектр поглощения природного алмаза типа 1а, содержащего азот в виде непарамагнитных центров *A* (основная полоса 1282 см⁻¹), однако отличается наличием дополнительного поглощения при 990, 1065 см⁻¹ и острой полосой при 1335 см⁻¹.

Увеличение поглощения с.а. при 1282 см⁻¹ отмечалось ранее (4) и связывалось с вхождением азота в виде непарамагнитных пар в кристаллы при специальном легировании их азотом. В (3) было замечено, что в с.а. при общей концентрации азота $>1,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ он может быть не только в виде одиночных атомов замещения, но образовывать также непарамагнитные комплексы. Согласно закону случайного распределения (8) непарамагнитный азот проявляется в с.а. при общей концентрации $\sim 5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и более, что соответствует значениям $\alpha_{1135} \sim 30$ см⁻¹.

Обсуждаемая здесь интенсивная полоса поглощения 1290 см⁻¹ присутствует в спектрах поглощения кристаллов с низкой концентрацией азота ($\alpha_{1135} < 3$ см⁻¹). Кроме того эта полоса входит в систему полос поглощения, отличную от системы полос, характерной для кристаллов с азотом в непарамагнитной форме (природные кристаллы типа 1а). Следовательно, наблюдаемое нами поглощение при 1290 см⁻¹ нельзя объяснять лишь появлением в кристаллах с.а. непарамагнитного азота. Предварительные исследования другими методами изученных в настоящей работе кристаллов показали, что:

а) интенсивность полос поглощения системы *D* не коррелирует с дополнительными (сателлитными) рефлексами на рентгенограммах;

б) центр *D* вызывает тушение люминесцентных систем Н 3 и 484 нм в спектрах катодолуминесценции;

в) не обнаружена связь между интенсивностью полос системы *D* ($\Delta\alpha_{1290}$) и интенсивностью широкой (30 э) линии в спектрах э.п.р., обусловленной обменным взаимодействием пар (8);

г) все кристаллы с центром *D* дают в спектрах э.п.р. низкотемпературную линию, связанную предположительно с примесью Ni (9);

д) исследованиями на рентгеновском микроанализаторе «Микроскан-5» установлено повышенное содержание Ni и Mn в кристаллах с центром *D* по сравнению с с.а. чистого типа 1б.

Изложенное выше позволяет предположить, что наблюдаемое нами поглощение в виде системы полос *D* обусловлено сложным непарамагнитным центром, в образовании которого принимают участие металлы-растворители, используемые при синтезе. Необходимо отметить, что поглощение, обусловленное этим центром (при достаточной его концентрации) несомненно вносит вклад в интенсивность полосы 1135 см⁻¹. Поэтому α_{1135} не всегда будет соответствовать концентрации парамагнитного азота в кристаллах, определяемой методом э.п.р. В этом, возможно, заключается одна из причин несоответствия корреляционных множителей зависимостей поглощения при 1135 см⁻¹ от содержания парамагнитного азота, установленных различными авторами (2-4).

Институт сверхтвердых материалов
Академии наук УССР
Киев

Поступило
30 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. B. Dyer, F. A. Roal et al., Phil. Mag., v. 11, 763 (1965). ² Е. В. Соболев, Ю. Д. Лигвин и др., ФТТ, т. 10, 2266 (1968). ³ R. M. Chrenko, H. M. Strong, R. E. Tuff, Phil. Mag., v. 23, № 182, 33 (1971). ⁴ Ю. А. Клюев, В. И. Непша, Г. И. Безруков, Сб. Алмазы, № 5, 1972, стр. 5. ⁵ Ю. А. Клюев, В. И. Непша, Г. И. Безруков, Сб. Алмазы, № 9, 1972, стр. 1. ⁶ Ю. А. Клюев, В. И. Непша, А. М. Налетов, ФТТ, т. 16, № 11, 3252 (1974). ⁷ М. И. Самойлович, Г. И. Безруков и др., ДАН, т. 217, № 3, 577 (1974). ⁸ Л. А. Шульман, И. М. Зарицкий, К. А. Тихоненко, ФТТ, т. 9, 1964 (1967). ⁹ М. И. Самойлович, Г. И. Безруков, В. П. Бутузов, Письма ЖЭТФ, т. 14, 551 (1971).