

М. Я. ЩЕРБАКОВА, Е. В. СОБОЛЕВ, В. А. НАДОЛИННЫЙ,
В. К. АКСЕНОВ

ДЕФЕКТЫ В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ АЛМАЗАХ ПО ОПТИЧЕСКИМ И Э.П.Р. СПЕКТРАМ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 27 V 1975)

Среди окрашенных в различные цвета кристаллов природного алмаза особое место по физическим свойствам занимают образцы с более или менее интенсивной коричнево-дымчатой окраской. В ряде работ ^(1, 2) отмечалась высокая специфичность коричневых кристаллов по спектрам э.п.р., оптического поглощения, люминесценции и т. д. В работе ⁽³⁾ показано, что коричневые алмазы несут следы пластической деформации, осуществляющейся в природных условиях. Окраска такого типа, как показано авторами ⁽⁴⁾, индуцируется и при пластической деформации алмазов в лабораторных условиях. В предлагаемой работе проведено рассмотрение специфических для коричневых кристаллов парамагнитных и оптических центров с точки зрения взаимосвязи их моделей и процесса пластической деформации.

По спектрам э.п.р. ($\nu=9300$ Мгц) и спектрам поглощения в видимой, ИК и УФ области изучена серия кристаллов алмаза (~ 100) с различной глубиной коричневой окраски. Детальное исследование центров выполнено на отдельных образцах из различных месторождений мира (СССР, Африка, Бразилия).

Параметры спин-гамилтониана парамагнитных центров определены из угловых зависимостей их спектров э.п.р. В табл. 1 для них представлены электронный спин S , g -фактор, величины и направления главных значений тензоров сверхтонкой структуры (с.т.с.) от азота ^{14}N (ядерный момент $I=1$, распространенность 99,6%), от углерода ^{13}C (ядерный момент $I=1/2$, распространенность 1,1%), а также симметрия центра и соответственно числа K_0^M и $K_{\text{набл}}^M$ ожидаемых и экспериментально наблюдаемых неэквивалентных положений парамагнитного фрагмента в общей ориентации кристалла.

Сама коричневая окраска природных алмазов связана с полосой оптического поглощения, начинающейся в области 0,3 эв (с некоторой структурой ⁽¹⁾) и продолжающейся с определенным ростом интенсивности вплоть до 5,5 эв. Полоса хорошо совпадает с поглощением, предсказанным теоретически для краевых дислокаций: вуаль непрерывного спектра, наброшенная на запрещенную зону ⁽⁵⁾. Этой полосе в спектре э.п.р. сопутствует одиночная линия с g -фактором 2,003 (№ 1 в табл. 1), интенсивность которой тесно связана с глубиной окраски ⁽⁶⁾. Эта линия, по-видимому, частично обусловлена парамагнитными дефектами в ряде дислокаций («разорванные связи С—С» в особых точках — ступеньки, перегибы и другие структурные нарушения).

Наряду с дефектами, связанными с самими дислокациями, в оптических и э.п.р. спектрах регистрируются центры, происхождение которых может быть объяснено сопутствующими пластической деформации процессами. Таковы ионизированные азотные пары с вакансией N_2V^- ⁽⁷⁾ (№ 4 в табл. 1) и двухвакансионный центр VN_2V (H_3), проявляющийся в поглощении и люминесценции ^(8а, 6). Проявление этих центров специфично для пластически деформированных кристаллов типа I с повышенным содержа-

нием замещающих пар азота (система А). Идентичные центры в кристаллах природного алмаза индуцируются при облучении электронами с последующим отжигом, так что в известном смысле действие пластической деформации аналогично действию облучения. Такой вывод хорошо согласуется с общими представлениями о процессах пластической деформации в кристаллах. В коричневых образцах по спектру поглощения нередко регистрируется очень слабая система GRI от элементарной вакансии, а по спектру э.п.р. центры, вероятно, также с участием вакансий (№ 3 в табл. 1).

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. центров в алмазах с пластической деформацией

№№	Обозначение центра	Температура наблюдения, °С	Симметрия фрагмента K_0^M , $K_{набл}^M$	ширина линии H , гс	Электронный спин, g -фактор	Величины, гс, и направления главных значений т.с. и с.т.с.	Источник
1	Одиноклая широкая линия	+20	—	1,5	$\frac{1}{2}$ 2,003		
2	Высокоспиновый центр	Та же	C_{2v} $K_0^M = K_{набл}^M = 6$	1,2	$\frac{1}{2}$ 1,003	$D = 112,5$; $E = 24,5$; $D \parallel [110]$	
3	Замещающий азот N	" "	C_{3v} $K_0^M = K_{набл}^M = 4$	0,3	$\frac{1}{2}$ 2,0025	$A \parallel ({}^{14}N) = 40,8$; $A \perp ({}^{14}N) = 29,0$; $A \parallel \parallel [111]$	(11)
4	Азотная пара с вакансией N_2V^-	" "	$\sim C_{3v}$ $K_0^M = K_{набл}^M = 4$	0,3	$\frac{1}{2}$ 2,0025	$A \parallel ({}^{14}N_1) = 46,4$; $A \perp ({}^{14}N_1) = 32,0$; $A \perp \parallel [111]$	(7)
5	Азотная пара N_2D	-196	C_s $K_0^M = 12$ (6) $K_{набл}^M = 2$	0,4	$\frac{1}{2}$ 2,0025	$A \parallel ({}^{14}N_2) = 3,2$; $A \perp ({}^{14}N_2) = 2,9$ $A \parallel ({}^{14}N_1) = 44,2$; $A \perp ({}^{14}N_1) = 31,2$; $A \parallel \parallel [11\bar{1}], [1\bar{1}1]$ $A \parallel ({}^{14}N_2) = 5,7$; $A \perp ({}^{14}N_2) = 4,7$; $A \parallel ({}^{14}N_2) \parallel [1\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}]$	(10)
		+450	C_{3v} $K_0^M = 6$ (3) $K_{набл}^M = 1$		$\frac{1}{2}$ 2,0025	$A_1 ({}^{14}N_1) = A_1 ({}^{14}N_2) = 22,9$; $A_1 \parallel [1\bar{1}0]$, $A_2 ({}^{14}N_1) = A_2 ({}^{14}N_2) = 20,6$; $A_3 \parallel [001]$, $A_3 ({}^{14}N_1) = A_3 ({}^{14}N_2) = 17,9$; $A_3 \parallel [110]$	
6	Замещающий азот ND	от -196 до +20	$\sim C_{3v}$ $K_0^M = 4$, $K_{набл}^M = 1$	0,4	$\frac{1}{2}$ 2,0025	$A \parallel ({}^{14}N) = 66,0$; $A \perp ({}^{14}N) = 47,0$; $A \parallel \parallel [1\bar{1}\bar{1}]$	

Существенный интерес представляют дефекты, которые в известной степени можно трактовать как примесную атмосферу дислокаций. К ним относятся центры №№ 5 и 6 в табл. 1. Центр 5 проявляется практически во всех изученных коричневых кристаллах типа I, а малоинтенсивный центр 6 наблюдался в двух образцах. Число спинов от 5, с одной стороны, пропорционально интенсивности и.-к. системы $A(N_2)$, с другой — глубине окраски. Впервые модель центра 5 в виде комплекса азотной пары с дислокацией рассматривалась одним из авторов настоящей работы (^{8a, 6}).

Авторами (¹⁰) для центра 5 предложена модель в виде понижованной азотной пары, разделенной одним атомом углерода. В рамках такой модели остались непонятными происхождение центра, его «пространственная анизотропия», парамагнетизм и т. д. Многие из этих моментов, однако, непосредственно объясняются при рассмотрении одной из возможных структур центра как фрагмента $N_1C_1C_2N_2$ вблизи ядра дислокации. В нем неспаренный электрон локализован преимущественно на N_1C_1 и незначительно на N_2C_2 , либо наоборот. По параметрам спин-гамильтониана и отношению a_{iso}/a_{aniso} для основной с.т.с. этот центр подобен ранее изученным N и N_2V^- (№№ 3, 4 в табл. 1). Однако N_2D характеризуется необычным для точечных дефектов в кристалле свойством — «пространственной анизотро-

Рис. 1. Направления главных значений тензоров с.т.с. ($A^{\parallel}$) интенсивной $N_2D_{[\bar{1}1\bar{1}], [111]}$ (1) и слабой $N_2D_{[\bar{1}1\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}$ (2) систем, а также системы ND (3) относительно кристаллографических направлений в структуре алмаза

Рис. 2. Схема трансляционного скольжения в алмазе в проекции тетрагональной элементарной ячейки на плоскость (110) . При трансляционном скольжении в направлении $[110]$ на величину вектора Бюргерса замещающая азотная пара N_2 «переходит» в новый примесный центр $N_1C_1C_2N_2$

Основываясь на теоретическом рассмотрении спиновой релаксации ⁽¹³⁾, можно показать, что значение полуширины линий в спектре такого центра определяется модуляцией изотропной и анизотропной составляющих **с.т.с. и**

$$\Delta H = \sqrt{\Delta H_0^2 + \Delta H_{\text{я}}^2}, \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{H}} = [T_{2\text{H}}]^{-1} = \frac{1}{8} \gamma_e^2 \tau_0 e^{\Delta/kT} \{ [m_1^2 (A_1 - A_1')^2 + m_2^2 (A_2 - A_2')^2] - m_1 m_2 [(A_1 - A_2)^2 + (A_1' - A_2')^2] \};$$
$$A_i = A_{i, \text{iso}} + A_{i, \text{aniso}} (3 \cos^2 \theta_i - 1),$$

$$A_i' = A_{i, \text{iso}}' + A_{i, \text{anis}}' (3 \cos^2 \theta_i' - 1),$$

568

Зависимость (1) описывает все наблюдаемые в эксперименте эффекты изменения ширины линий центра от температуры при значениях $\Delta=0,2$ эв, $\tau_0=0,3 \cdot 10^{-11}$ сек. Отметим, что величина энергии активации N_2D (0,24 эв в ⁽¹⁰⁾) значительно меньше, чем $\Delta=0,7$ эв для замещающего азота N ⁽¹²⁾. При температуре +450° от N_2D наблюдается одно кристаллографическое положение парамагнитного фрагмента, имеющего с.т.с. от двух эквивалентных атомов азота (см. табл. 1) с расщеплением:

$$\bar{A}(\bar{\theta}, \bar{\varphi}) = \frac{1}{4} \{ [A_1(\theta_1) + A_1'(\theta_1')] m_1 + [A_2(\theta_2) + A_2'(\theta_2')] m_2 \}.$$

Центр 6 (табл. 1) по параметрам спин-гамильтонна сходит с замещающим парамагнитным азотом (изотропный g -фактор, практически совпадающие отношения a_{iso}/a_{anis}). Однако для него также реализуется только одно, а не 4 возможных по симметрии C_{3v} положения парамагнитного фрагмента в единичной ячейке алмаза, причем $A_{||} (^{14}N) \parallel [111]$. Образование центров N_2D и ND , как нам представляется, может быть непосредственно связано с пластической деформацией в кристалле. Рассмотрим возможный механизм образования N_2D . Известно, что пластические деформация в кристалле происходит путем трансляционного скольжения дислокаций ⁽¹⁴⁾. В процессе скольжения в плоскости (111) при «прохождении» дислокацией преимущественного в алмазе примесного центра N_2 возможен перенос одного из атомов азота относительно другого на длину вектора Бюргерса $(\sqrt{2}/2) \times a$ в направлении $[110]$ (см. рис. 2). Именно вблизи дислокаций, обладающих акцепторными свойствами, новый примесный центр $N_1C_1C_2N_2$ может терять электрон и переходить в парамагнитное состояние.

Изучение спектров ИК поглощения большого количества коричневых кристаллов (свыше 100) показало, что если содержание азота в парах N_2 (система А) в них может быть любым — от минимального до максимально возможного ($4 \cdot 10^{20}$ см⁻³), то в этот класс кристаллов практически не попадают образцы с высоким содержанием азотных «пластин» (центр B_2 , $K_{1370} > 5-10$ см⁻¹). Такое наблюдение совпадает с данными работы ⁽¹⁵⁾ и хорошо согласуется с экспериментально обнаруженным тормозящим действием азотных пластин в дислокационных процессах ⁽⁴⁾. Таким образом, кристаллы с высоким содержанием пластин в природных условиях практически не деформируются, в то время как центр N_2 не является непреодолимым стопором для развивающихся дислокаций.

Нами предполагается проведение дальнейших исследований дефектов, связанных с дислокационными процессами, на искусственно деформированных кристаллах алмаза.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
26 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Соболев, Г. Б. Бокий и др., ЖСХ, т. 5, № 4, 557 (1964). ² Г. О. Гомон, Алмазы, М., «Машиностроение», 1964. ³ А. А. Урусовская, Ю. А. Орлов, ДАН, т. 154, № 5, 1099 (1964). ⁴ Ю. Ф. Шульпяков, Алмазы (научно-реф. сб.), М., «Машиностроение», № 3, 1973, стр. 1. ⁵ В. Л. Бонч-Бруевич, В. Б. Гласко, ФТТ, т. 3, № 1, 36 (1961). ⁶ Н. Д. Самсоенко, В. Г. Шульга, Ю. А. Литвин, Синтетические алмазы, № 3, 22 (1970). ⁷ М. Я. Щербакова, Е. С. Соболев и др., а) ФТТ, т. 11, № 5, 1364 (1969); б) ДАН, т. 204, № 4, 851 (1972). ⁸ Е. В. Соболев, В. И. Лисойван, а) Тез. ИИХ СО АН СССР, 8 отчетная научн. конфер., 1971, стр. 60, б) Тез. докл. III симпозиума по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск, 1972, стр. 71. ⁹ Ю. Л. Орлов, Минералогия алмаза, М., «Наука», 1973, стр. 222. ¹⁰ J. H. W. Loubser, A. C. J. Wright, J. Phys., D, Appl. Phys., v. 6, № 9, 1129 (1973). ¹¹ W. V. Smith, P. P. Sorokin, J. L. Gelles, Phys. Rev., v. 115, № 6, 1546 (1959). ¹² Л. А. Шульман, И. М. Зарицкий, Г. А. Подзярей, ФТТ, т. 8, № 8, 2307 (1966). ¹³ А. Л. Буаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, М., «Химия», 1973, стр. 407. ¹⁴ Ж. Фридель, Дислокации, М., «Мир», 1967, стр. 643. ¹⁵ T. W. Evans, R. K. Wild, Phil. Mag., v. 12, 479 (1965).