

05;07;12

Проявление межузельного углерода в спектрах поглощения природных алмазов

© Е.А. Васильев,¹ В.И. Иванов-Омский,² И.Н. Богуш¹¹ Якутское научно-исследовательское геологоразведочное предприятие ЦНИГРИ акционерной компании „АЛРОСА“, 678170 Мирный, Россия

e-mail: vasilyev@cnigri.alrosa-mir.ru

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 8 июля 2004 г.)

В результате исследования природных алмазов методом ИК фурье-спектроскопии показано, что образование центров *B2* происходит через промежуточные стадии, сопровождающиеся появлением полос поглощения с максимумами около 1550 и 1526 cm^{-1} . Показано, что концентрация межузельных атомов углерода в центрах, вызывающих эти полосы, может в несколько раз превышать концентрацию межузельных атомов в дефектах *B2*.

Введение

Основная форма присутствия азота в алмазах — атомы замещения в виде *A*-, *B1*- и *C*-дефектов, определяемых по характерным одноименным спектрам поглощения в инфракрасном (ИК) диапазоне. *C* — одиночный замещающий атом, *A* — два соседних замещающих атома азота. Предположительная модель дефекта *B1* — четыре замещающих атома и вакансия. Азот содержится и в дефектах *B2* — сложных объектах в плоскостях {100} размером от нескольких нанометров до десятков микрон, образованных межузельными атомами углерода и частично азота, как впервые предполагалось в работе [1]. Существует и более ранняя модель исключительно азотной природы дефектов *B2* [2]. В ИК диапазоне эти дефекты проявляются одноименной полосой поглощения с максимумом в диапазоне 1359–1380 cm^{-1} [2].

В синтетических алмазах азот присутствует в виде *C* дефектов. При высокотемпературном отжиге наблюдается ряд взаимопревращений $C \rightarrow A \rightarrow B1$, соответствующий агрегации азота в более крупные образования [3,4]. Образование *B1* дефектов из *A* сопровождается появлением межузельных углеродных атомов, формирующих затем дефекты *B2* [1,5]. На последней стадии агрегации происходит распад *B2* на дислокационные петли и октаэдрические микропустоты [6], содержащие молекулярный азот [7]. В 1986 г. Вудс выделил группу „упорядоченных“ кристаллов, в которых концентрация *B2* пропорциональна концентрации *B1* [1]. Существование „неупорядоченных“ кристаллов он объяснил распадом дефектов *B2*. Однако может существовать и другое объяснение этому факту: не все межузельные атомы находятся в центрах *B2*, имеются иные межузельные дефекты. В этом случае концентрации дефектов *B1* должна быть пропорциональна сумме межузельного углерода в форме *B2* и в форме других, до сих пор не идентифицированных дефектов.

В ИК диапазоне регистрируется несколько полос поглощения, приписываемых дефектам, в составе которых присутствуют межузельные атомы углерода. Полоса 1570 cm^{-1} приписывается дефекту с двумя межузельными атомами [8], полосы 1411, 1557 и 1903 cm^{-1} и несколько повторений (*5RL*) идентифицируются как межузельный атом в комплексе с другим собственным дефектом [8]. Полоса 1530 cm^{-1} , возникающая после облучения и отжига, вызвана колебанием с участием пяти углеродных атомов [8]. Изолированный межузельный атом углерода в алмазе подвижен при температурах ниже комнатной, что ведет к образованию комплексных центров [8]. В природных алмазах типа *IaAB* часто регистрируются слабые полосы с максимумами около 1524 и 1550 cm^{-1} , впервые обнаруженные Сазерлендом [9], но их целенаправленное исследование и сопоставление с известными центрами до сих пор не проводились. Возможно, это объясняется слабым проявлением в спектрах на фоне вращательно-колебательной системы поглощения молекул воды в диапазоне 1300–1900 cm^{-1} , значительно повышающем уровень шума. В литературе не сообщается об образовании полос с максимумами около 1524 и 1550 cm^{-1} при облучении или последующем отжиге [8,10], в этом диапазоне находятся частоты локальных колебаний, приписываемых комплексам межузельных атомов в теоретических работах [5].

Нами проведено исследование, целью которого было выявление взаимосвязи полос 1526 и 1550 cm^{-1} (обозначаемых далее для краткости *E* и *F*) с азотными дефектами *A*, *B1* и межузельными *B2*.

Результаты исследования

Для исследования были отобраны 38 природных необработанных алмаза октаэдрической формы, размером 2–4 мм. Расчет концентраций примесного азота в форме дефектов *A* и *B1* проводился по спектрам поглощения в ИК диапазоне с использованием калибровочных

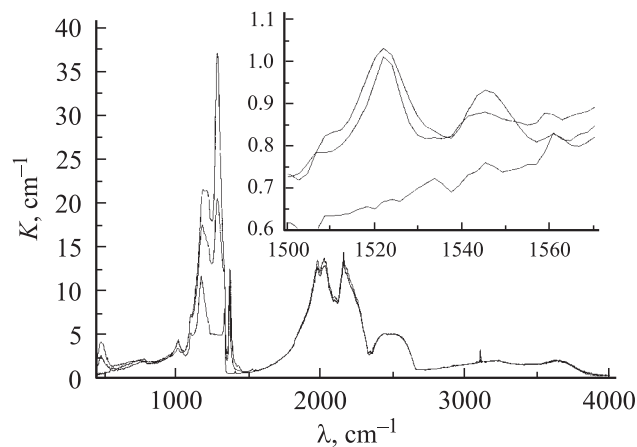


Рис. 1. Спектры поглощения алмазов типа *IaAB* и *IaB*. На вставке — участок спектра в диапазоне $1500\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$.

значений из работ [1,11,12]. Спектры поглощения, некоторые из которых приведены на рис. 1, регистрировались на ИК фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} и усреднением по 32 сканам. Центры *B2* характеризовались интегральным коэффициентом поглощения K_{B2} и положением максимума. Полосы *E* и *F* аппроксимировались распределением Лоренца для более точного определения положения максимума, высоты пиков и интегрального коэффициента поглощения.

Максимальный зарегистрированный коэффициент поглощения оказался равным 1.3 cm^{-1} для полосы *E* и соответственно 1.6 cm^{-1} для полосы *F*. Частоты максимумов этих полос в приближении их лоренцевой формы равны 1524 ± 3 и $1548 \pm 3\text{ cm}^{-1}$, а их полуширины соответственно 11 ± 2 и $12.6 \pm 4\text{ cm}^{-1}$ при максимальных интегральных коэффициентах поглощения $K_E = 29\text{ cm}^{-2}$ и $K_F = 17\text{ cm}^{-2}$. В спектрах поглощения десяти образцов регистрируется слабая линия с максимумом около 1561 cm^{-1} , иногда в виде перегиба на плече линии *F*. В спектрах поглощения большинства кристаллов регистрируется также слабая структурированная система полос в диапазоне $1420\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ с доминирующей линией 1435 cm^{-1} , также приписываемая центрам *B2* [1]. Отметим, что в спектрах поглощения пяти образцов типа *IaAB* полосы *E*, *F* и 1435 cm^{-1} отсутствуют. В этих образцах максимум полосы *B2* сдвинут в более длинноволновую область ($1362\text{--}1365\text{ cm}^{-1}$), контур полос симметричен и описывается распределением Лоренца. В остальных образцах положение максимума меняется от 1366 cm^{-1} до 1376 cm^{-1} , контур полос асимметричен с затяжкой в коротковолновую область.

В результате исследования установлено, что полосы *E* и *F* не встречаются в кристаллах типа *IIa* и *IaA* или *IaB* без *B2*. Они отмечены только в „переходном“ типе *IaAB*, что согласуется с литературными данным [1] и свидетельствует об их взаимосвязи с дефектами *A* и *B1*. Существуют и кристаллы типа *IaAB*, в спектрах поглощения которых эти полосы не регистрируются.

В случае отсутствия полосы *B2* в спектрах кристаллов типа *IaB* исследуемые линии также не регистрируются.

На рис. 2 приведена зависимость интегрального коэффициента поглощения полосы *B2* от концентрации азота в форме *B1* дефектов. Видно, что четыре кристалла полностью соответствуют „упорядоченным“, еще девять

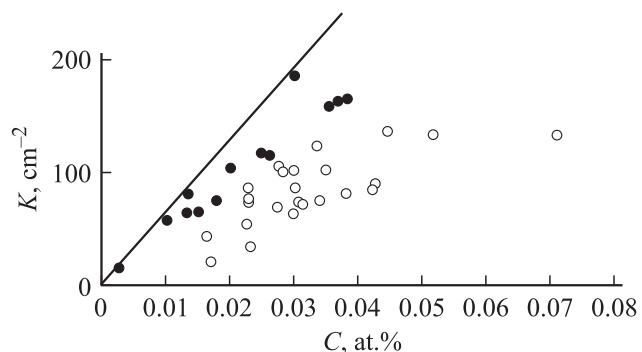


Рис. 2. Зависимость интегрального коэффициента поглощения K_{B2} от концентрации азота в форме *B1*. Сплошная линия — зависимость из работы [1]. Темные значки — образцы, далее обозначаемые как „упорядоченные“.

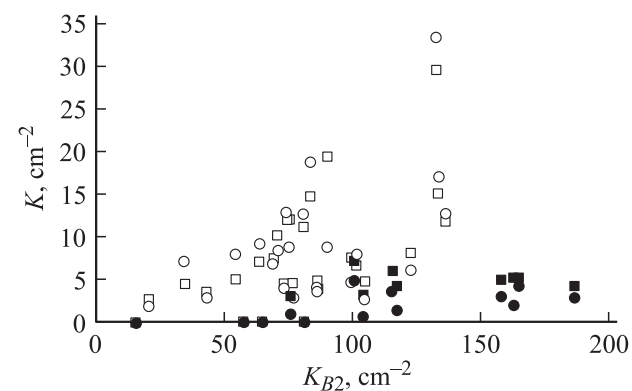


Рис. 3. Зависимость интегральных коэффициентов поглощения полос *E* (□) и *F* (○) от интегрального коэффициента поглощения в полосе *B2*. Темные значки — то же, что и на рис. 2.

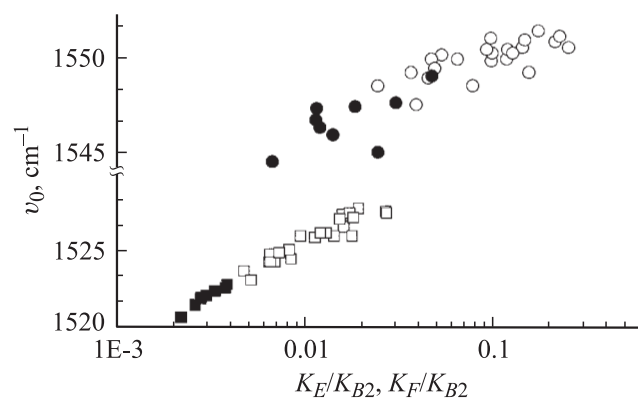


Рис. 4. Зависимость положения максимума полос *E* (□) и *F* (○) от отношения их интегральных коэффициентов поглощения к интегральному коэффициенту поглощения полосы *B2*. Темные значки — то же, что и на рис. 2.

образцов близки к этой группе. Из рис. 2 также следует, что интегральный коэффициент поглощения полосы $B2$ может быть в несколько раз меньше предельного, концентрация дефектов $B2$ не соответствует концентрации межузельных атомов углерода, появившихся при образовании дефектов $B1$.

На рис. 3 приведена зависимость K_E и K_F от K_{B2} , демонстрирующая увеличение коэффициентов поглощения K_F , K_E с ростом концентрации дефектов $B2$. Отсутствие прямой пропорциональности свидетельствует об их различной природе. Однако зависимости положения максимума ν_0 полос E и F , от отношения коэффициентов поглощения K_E и K_F к коэффициенту поглощения полосы $B2$, приведенная на рис. 4, свидетельствует о некотором их взаимодействии.

Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует, что изучаемые полосы E и F связаны с центрами $B2$, но имеют, по-видимому, несколько иную природу. Можно предположить два механизма происхождения этих полос поглощения.

1) Полосы обусловлены скоплениями межузельных атомов, промежуточных перед образованием центров $B2$. В таком случае концентрация межузельных атомов в этих центрах ($C_{i(E)} + C_{i(F)}$) должна дополнять концентрацию межузельных атомов в $B2$ дефектах ($C_{i(B2)}$) до $1/4$ концентрации азота в $B1$ центрах ($C_{N(B1)}$).

2) Поглощение вызвано дислокациями или микропустотами, образовавшимися при распаде центров $B2$. В случае полного распада центров $B2$ коэффициент поглощения в этих полосах должен быть максимальным. Однако, как было отмечено выше, в кристаллах типа IaV с минимальным коэффициентом поглощения K_{B2} полосы E и F не регистрируются.

Исходя из предположения, что все дефекты $B1$ образовались после роста кристалла, а большая часть межузельного углерода (C_i) находится в дефектах $B2$, E и F , можно оценить его концентрацию в этих дефектах. С помощью регрессионного анализа была определена количественная зависимость между суммой интегральных коэффициентов поглощения полос K_E и K_F и интегрального коэффициента поглощения полосы $B2$ от концентрации азота в $B1$ дефектах в форме

$$C_{N(B1)} = 10.5(K_E + K_F + 0.12 \cdot K_{B2}), \quad (1)$$

представленная на рис. 5. Получены следующие соотношения: $C_{iB2}(\text{at.}\%) = 3.6 \cdot 10^{-5} K_{B2}$, $C_{i(E+F)} = 2.6 \cdot 10^{-4} (K_E + K_F)$.

Определенное значение сечения поглощения для центров $B2$ соответствует значению из работы [2]. Соответственно максимальные значения концентрации межузельных атомов в изученных алмазах могут быть оценены как $2.6 \cdot 10^{-4} \cdot 65 = 0.017 \text{ at.}\%$ в дефектах с полосами поглощения E и F (рис. 3, 4). Концентрация

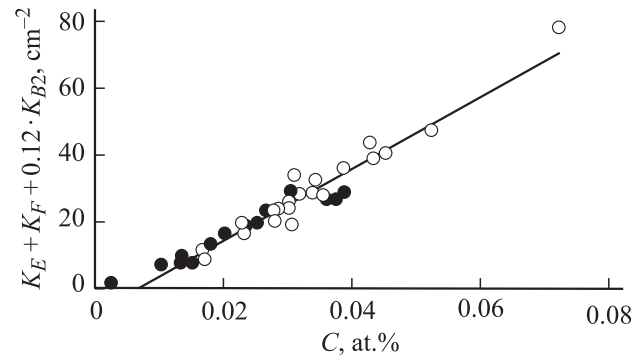


Рис. 5. Зависимость суммы интегральных коэффициентов поглощения K_E , K_F и K_{B2} от концентрации азота в $B1$ -центрах. Сплошная линия — линейная аппроксимация.

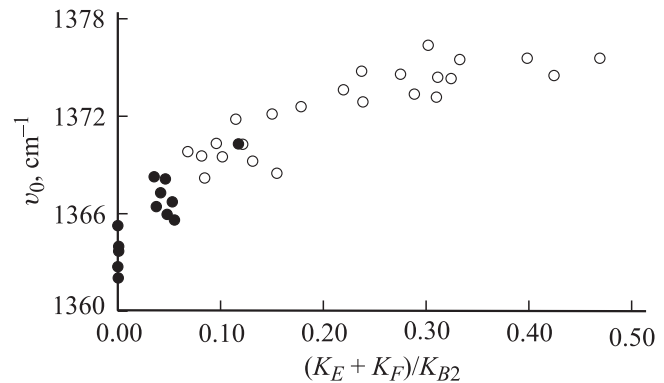


Рис. 6. Зависимость положения максимума полосы $B2$ от отношения коэффициентов поглощения полос E , F и $B1$.

межузельных атомов в дефектах $B2$ в этом кристалле $3.6 \cdot 10^{-5} \cdot 130 = 0.0046 \text{ at.}\%$ при концентрации азота в форме $B1 = 0.073 \text{ at.}\%$

Известно, что чем более смещена полоса $B2$ в коротковолновую область, тем крупнее размер этих центров [2]. Размер центров в свою очередь определяется продолжительностью и температурой отжига и свидетельствует о полноте агрегации уже не азота, а межузельных атомов, т.е. чем крупнее центры $B2$, тем слабее должны быть полосы E и F . Сопоставление отношения интегральных коэффициентов поглощения полос E и F к $B1$ и положения максимума полосы $B2$, приведенное на рис. 6, подтверждает такую интерпретацию.

Выводы

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1) Отсутствие пропорциональности между концентрациями $B1$ и $B2$ может быть вызвано не распадом дефектов $B2$, а незаконченностью их формирования.

2) Образование дефектов $B2$ происходит через промежуточные стадии, сопровождающиеся появлением полос поглощения с максимумами около 1550 (E) и 1526 cm^{-1} (F).

3) Полосы E и F вызываются дефектами, отличными от $B2$, но также состоящими из межузельных атомов углерода. Изменение положения максимумов полос E и F свидетельствует о сложном составе этих дефектов и некотором взаимодействии с $B2$.

4) Концентрация межузельных атомов в центрах, ответственных за существование полос E и F , может в несколько раз превышать концентрацию межузельных атомов углерода в $B2$.

Список литературы

- [1] Woods G.S. // Proc. R. Soc. (London). 1986. Vol. A 407. P. 219–238.
- [2] Соболев Е.В., Лисойван В.И., Ленская С.В. ЖСХ. 1968. Т. 9. № 6. С. 1029–1033.
- [3] Клоев Ю.А., Налетов А.М., Ненца В.И. и др. // ЖФК. 1982. Т. 56. № 3. С. 524–531.
- [4] Evans T., Qi Z. // Proc. R. Soc. (London). 1982. Vol. A 381. P. 159–178.
- [5] Goss J.P., Coomer B.J., Jones R. et al. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67.
- [6] Evans T., Kiflawi I., Luyten W. et al. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1995. Vol. 449. P. 295–313.
- [7] Kiflawi I., Bruley J. // Diam. and Relat. Mater. 2000. Vol. 9. P. 87–93.
- [8] Collins A.T. // Diam. and Relat. Mater. 1999. Vol. 8. P. 1455–1462.
- [9] Sutherland G.B.B.M., Blackwell D.E., Simeral W.G. // Nature. 1954. Vol. 174. P. 901–904.
- [10] Woods G.S. // Phil. Mag. B. 1984. Vol. 50. N 6. P. 673–688.
- [11] Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. // Phil. Mag. B. 1994. Vol. 69. P. 1149–1153.
- [12] Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. // Phil. Mag. B. 1995. Vol. 72. P. 351–361.