



Ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции

Институт атомной энергии

им. И. В. Курчатова

В.А. Николаенко

ИАЭ-4239/11

**МОДЕЛЬ ПОРЯДКА СВЯЗИ
В ПРИЛОЖЕНИИ К ОБЛУЧЕННОМУ АЛМАЗУ**

Москва 1986

Ключевые слова: порядок связи, облучение, алмаз, межузельный атом, вакансия, расширение решетки, среднеквадратичное смещение атомов, запасенная энергия, примеси азота.

В работе приведена зависимость расстояния между атомами углерода от порядка связи. Оценены вклады в расширение решетки алмаза от межузельных атомов и в ее сжатие от вакансий. На основе этой модели получено соотношение, связывающее расширение решетки облученного алмаза с концентрацией пар Френкеля. По этой же модели порядка связи рассчитаны величина среднеквадратичного статического смещения атомов и запасенная энергия в облученном, насыщенном точечными дефектами алмазе, а также оценено влияние примесей азота на параметр кристаллической решетки алмаза. Показано, что рассчитанные значения этих параметров согласуются с экспериментом.

1. ЗАВИСИМОСТЬ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ АТОМАМИ УГЛЕРОДА ОТ ПОРЯДКА СВЯЗИ

Экспериментальные данные по рентгеновской и макроскопической плотности облученного нейтронами алмаза показывают, что расширение его кристаллической решетки вызывается парами Френкеля — точечными дефектами, состоящими из межузельных атомов и вакансий. Очень важно определить вклад, даваемый в расширение отдельно межузельным атомом α_i и вакансией α_v , и установить количественную связь между концентрацией пар Френкеля и расширением кристаллической решетки.

Оценки такого рода уже делались. Например, в работе [1] влияние пары Френкеля на расширение решетки плотноупакованных металлов оценивалось как $0,4 < (\alpha_i + \alpha_v) = \alpha_F < 3,0$. В работе [2] С.Т. Конабеевский на основе геометрического рассмотрения и выбора гантельной конфигурации межузельного атома дал для этой величины меньший разброс: $0,8 < (\alpha_i + \alpha_v) < 1,7$. Однако для алмаза соображения, принятые для плотноупакованных решеток, не могут быть полностью использованы, так как в нем имеется много пустот, где, кажется, могут быть расположены межузельные атомы, поэтому и расширение его кристаллической решетки представляется аномально большим. Расчеты, проведенные на основе выражения

$$\Delta V/V = \alpha_F F \sigma \bar{v} \delta (F, T), \quad (1)$$

где F — флюенс нейтронов; σ — сечение рассеяния нейтронов на углероде; \bar{v} — среднее число пар Френкеля на один первичновыбитый атом; $\delta (F, T)$ — функция, учитывающая отжиг пар Френкеля, дают значения $\alpha_F = 0,7$ [2]. При расчете было принято значение $\delta (F, T) = 1$.

Для объяснения расширения алмаза в той же работе [2] С.Т. Конабеевским приведена модель графитизации алмаза при облучении. Предполагалось, что при образовании вакансии соседние с ней атомы "втягиваются" в центры треугольников, составленных ближайшими атомами, образуя таким образом участки базисных плоскостей графита. Оценка, основанная на этих представлениях, дает значение $\alpha_F = 0,6$. Однако модель графитизации объясняет лишь случай поведения алмаза, хотя известно, что при облучении расширяются и многие другие вещества,

в том числе и графит. Поэтому объяснение явления расширения кристаллических решеток было бы интересно искать в более общем виде.

В связи с этим в настоящей работе сделана попытка рассчитать величины α_i и α_v на основе использования функциональной зависимости расстояния между атомами углерода r от порядка связи n . Зависимость $r = f(n)$ действует на атомном уровне и поэтому должна давать истинные расстояния между атомами, если, конечно, известен порядок связи.

Зависимость $r = f(n)$ для углерода приводилась во многих работах [3 — 5] и уже использовалась для нахождения различных характеристик углеродных материалов, в частности рассматривалась возможность определения порядка связи по межатомным расстояниям [6]. В нашем случае необходимо было получить эту зависимость и для $n < 1$. Закономерность проведения кривой $r = f(n)$ в область порядков связи, меньших единицы, уже обосновывалась некоторыми авторами. Например, в работе [7] показано, что между слоями графита имеется отличная от нуля электронная плотность. Следовательно, и в направлении оси с графита облака электронов перекрываются, а расстояние между атомами и в этом направлении определяется некоторым значением n . Используя эти соображения, авторы работы [8] заключают, что связь атомов углерода между слоями в структуре графита является также ковалентной, но с малым порядком связи. Зависимость $r = f(n)$ для $n < 1$ приведена в работе [9]. Предполагалось, что расстоянию между атомами углерода, находящимися в соседних базисных плоскостях решетки графита, соответствует порядок связи $n = 0,1$.

Зависимость $r = f(n)$, использованная в настоящей работе, построена на основе следующих соображений. Если связь между атомами отсутствует, т.е. порядок связи стремится к нулю, то расстояние между атомами углерода должно быть бесконечно большим. При увеличении порядка связи это расстояние не может стать меньше некоторого минимального, соответствующего наибольшему числу электронов, осуществляющих ковалентную связь. Поэтому уравнение $r = f(n)$ было выбрано в виде гиперболы. Постоянные коэффициенты этого эмпирического выражения рассчитывались по методу наименьших квадратов с использованием экспериментальных значений r и n тех углеродных соединений, для которых эти величины установлены достоверно (рис. 1). Полученное выражение имеет вид

$$r = 1,09 + 0,45/n$$

(2)

В работе [10] приведено аналогичное, хотя и несколько отличное, выражение, использованное также для оценки влияния точечных дефектов на расширение кристаллической решетки углеродных материалов (см. также [11, 12]).

Основными типами связей между атомами углерода являются одинарная, или простая, двойная и тройная (первый, второй и третий порядки связи). Каждой такой связи соответствует и характерное расстояние между атомами углерода, которое тем больше, чем меньше порядок связи [13]. Однако связи между атомами углерода в зависимости от числа и типа соседних атомов изменяются, изменяется и расстояние между атомами углерода. В работе [13] связи между атомами углерода в органических соединениях классифицируются по подтипам в зависимости от характера и числа связей этих же атомов, но с другими атомами углерода и водорода. Для каждого типа связи характерно свое межатомное расстояние. Так, например, для основного типа связи первого порядка расстояния между атомами углерода варьируют в различных органических соединениях от 1,59 до 1,37 Å. Этот факт является следствием влияния соседних атомов, которые непосредственно в данной связи С—С не участвуют.

В нашей работе проявление этого косвенного воздействия соседей интерпретируется новым порядком связи, устанавливающимся между данными двумя атомами углерода. Тогда, согласно (2), каждому расстоянию между атомами соответствует свой определенный, естественно дробный, порядок связи.

В таблице приведены некоторые экспериментальные данные по расстояниям между атомами углерода (вторая графа) и соответствующим

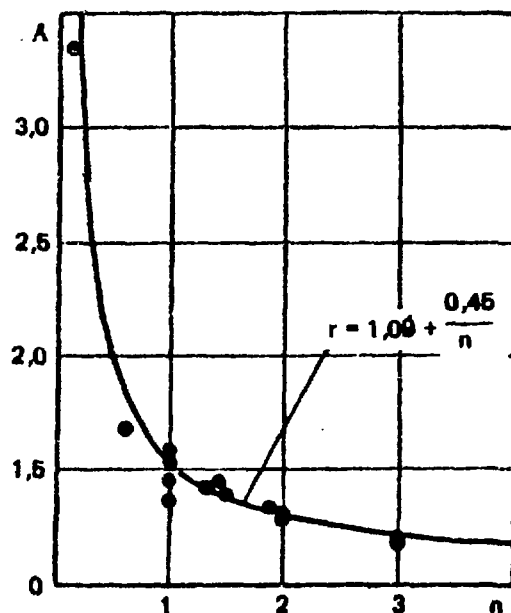


Рис. 1. Зависимость расстояния между атомами углерода от порядка связи (2); ● — значения r и n для некоторых углеродных соединений, взятых из таблицы

Расстояние между атомами углерода и порядок связи

Соединение, тип связи	Расстояние, Å	Порядок связи		Источник
		оценка	по формуле (2)	
Ацетилен	1,206	3	3,88	[14]
Пропин	1,207	3	3,85	[5]
Толан	1,19	3	4,5	[15]
Олефины	1,334	2	1,84	[14]
Этилен	1,337	2	1,82	[5]
Аллен	1,309	2	2,05	[5]
Стильбен	1,33	2	1,88	[15]
Бутадиен:				
в центре молекулы	1,35	1,894*	1,73	[13, 16]
с края молекулы	1,46	1,447*	1,22	[13, 16]
Гексаметилбензол:				
в кольце	1,39	1,5	1,5	[15]
с CH ₃	1,53	1	1,02	[15]
Тетраметилбензол:				
в кольце	1,41	1,5	1,41	[15]
с CH ₃	1,47	1	1,18	[15]
Дибензил	1,58	1	0,92	[15]
Этан	1,543	1	0,99	[5]
Парафины	1,544	1	0,99	[14]
Этановый димер гептафторку- мильного радикала	1,67	0,6*	0,78	[17]
Графит:				
в плоскости базиса	1,42	1,33	1,36	[13]
перпендикулярно базису	3,35	0,1	0,20	[9]
Алмаз	1,54	1	1,00	
Бензол:				
одинарная, центр молекулы	1,38	1	1,55	[13]
тройная	1,20	3	4,09	[13]
Тройная связь	1,20	3	4,09	[13]
Двойная связь	1,34	2	1,80	[13]
Полуторная связь	1,39	1,5	1,50	[13]
Простая (одинарная) связь	1,54	1	1,00	[13]

* Здесь порядок связи рассчитывался с использованием квантовомеханических представлений и некоторых допущений, в остальных случаях в этом столбце приведены порядки, оцененные по основному типу связей.

щим порядкам связи (третья графа) для различных соединений. Из таблицы видно, что в каждом конкретном случае расстояния между атомами углерода для данного приписанного порядка связи незначительно, но изменяются. Приводимые в таблице расстояния измерены экспериментально, и каждому из них могут быть приписаны разные дробные порядки связи, учитывающие влияние соседей. Порядки связи, вычисленные по соотношению (2), приведены в четвертой графе таблицы.

В работе [9] предполагалось, что порядок связи между атомами углерода, находящимися в соседних базисных плоскостях, составляет $n = 0,1$ и это противоречит значению $n = 0,2$, получаемому из соотношения (2). Однако в кристаллической решетке графита лишь каждый второй атом имеет соседей, находящихся на расстояниях $3,35 \text{ \AA}$, и именно для этих атомов соотношение (2) дает $n = 0,2$. Если усреднить порядок связи по всем атомам, то он, как и в работе [9], составит $n = 0,1$.

2. РАСШИРЕНИЕ АЛМАЗА И КОНЦЕНТРАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Перейдем к анализу влияния дефектов на параметр кристаллической решетки алмаза. Количество точечных дефектов, образующихся при облучении, обычно не превышает нескольких процентов, и в кристалле в основном сохраняются первоначальные связи. Однако около дефектов они изменяются. Для оценки величины этих новых связей, т.е. их порядков, и проведения дальнейших количественных расчетов введем следующие допущения:

- 1) межузельный атом и вакансия электрически нейтральны;
- 2) электроны межузельного атома и электроны, освободившиеся у атомов, соседних с вакансией, затрачиваются на установление новых связей, причем в пределах первой координационной сферы.

На рис. 2 приведена схема кристаллической решетки алмаза, где выделены малые октанты, искажение которых в результате образования точечных дефектов приводит к изменению параметра кристаллической решетки облученного алмаза.

При расположении межузельного атома (i на рис. 2) в тетраэдрической пустоте порядок связи, устанавливаемый им с ближайшими соседями, составит $n = 0,5$, так как его четыре электрона расходуются на установление четырех связей. При $n = 0,5$ расстояние между центральным и угловыми атомами в малом октанте согласно (2) составит $r = 1,99 \text{ \AA}$. Объем одного малого октанта в решетке алмаза соответствует

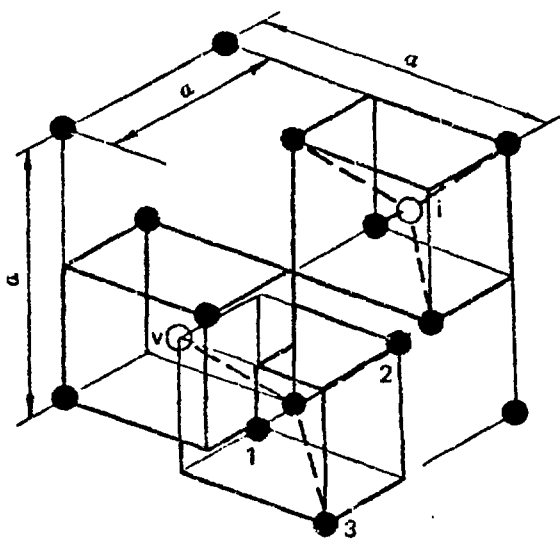


Рис. 2. Схема кристаллической решетки алмаза с точечными дефектами: i — межузельный атом; v — вакансия; a — параметр решетки

она обозначена v) у каждого из четырех окружающих ее атомов освобождается по одному электрону.

Эти электроны согласно принятым допущениям затрачиваются на связи с ближайшими соседями (на рис. 2 ближайшие соседи одного из таких атомов обозначены номерами 1 — 3). Новый порядок связи в этих группах атомов составит $n = 1,17$ вместо $n = 1$. Это в соответствии с выражением (2) приведет к уменьшению расстояния между атомами в октанте. Объем октанта уменьшится от $5,67$ до $4,98 \text{ \AA}^3$. Вакансию окружают восемь малых октантов, из которых четыре сжимаются, в четыре остаются без внимания, при этом получаем $\alpha_v = -0,49$.

Общий вклад в деформацию решетки от пары Френкеля составит

$$\alpha_f = \alpha_i + \alpha_v = 0,67. \quad (3)$$

Таким образом, из модели порядка связи следует, что межузельные атомы расширяют, а вакансии сжимают решетку алмаза. Поскольку $|\alpha_i| > |\alpha_v|$, в экспериментах по облучению алмаза, когда в его решетке присутствуют пары Френкеля, всегда наблюдается расширение. Коэффициент $\alpha_f = 0,67$ позволяет по экспериментальным значениям расширения решетки облученного алмаза определить концентрацию пар Френкеля:

атомному объему, и межузельный атом, увеличивая его от $5,67$ до $12,23 \text{ \AA}^3$, приводит к значению $\alpha_i = 1,16$. При расположении межузельного атома в гексаэдрической пустоте аналогичные рассуждения дают большее значение α_i , что, по-видимому, энергетически невыгодно. Оба эти положения межузлия в решетке алмаза рассматривались как вероятные в работе [18].

Рассмотрим деформацию решетки около вакансии, положение которой вполне определено — она занимает место регулярного атома. При образовании вакансии (на рис. 2

$$C_F = \frac{\Delta V}{V} : \alpha_F = 1,47 \frac{\Delta V}{V}. \quad (4)$$

Можно провести с помощью этой же модели оценку деформации решетки под действием заряженных точечных дефектов. Если, например, межузельный атом заряжен положительно (+1), а вакансия — отрицательно (-1), получаем из модели порядка связи $\alpha_i = 2,29$, $\alpha_V = -0,57$ и $\alpha_F = 1,72$. Такое распределение зарядов вероятно, так как первично-выбитый атом может покинуть узел решетки в виде иона. Тогда он оказывается заряженным положительно, остающаяся вакансия несет при этом отрицательный заряд. Таким образом, из модели порядка связи следует, что точечные дефекты, в том числе и заряженные, влияют на расширение алмаза качественно одинаково.

Решению проблемы межузельного атома и вакансии в алмазе посвящено большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ. Например, проводились расчеты энергии образования и миграции точечных дефектов в алмазе, определялись спектры энергий активации отжига пар Френкеля. Некоторые авторы по данным электронного парамагнитного резонанса считают, что межузельные атомы находятся в центрах пустых октантов [19], другие [20] предполагают, что дефекты организуют гантели, причем последние располагаются по направлениям [100].

В противоположность межузельному атому положение вакансии вполне определено — она занимает место регулярного атома решетки. По поводу ее влияния на объем кристалла или параметр решетки имеются общие соображения. Например, в работе [21] указывается, что атомы, соседние с вакансией, легче смещаются в ее сторону. Смещение же их от вакансий в сторону других атомов встречает противодействие быстро растущих сил отталкивания. Поэтому при всестороннем сжатии объем кристаллита уменьшается в основном за счет объема вакансий. А так как все тела сжаты силами поверхностного натяжения, то объем вакансии должен быть всегда меньше объема замещаемого ею атома. Простое соотношение, приводимое в цитируемой работе [21], позволяет оценить вклад вакансии в сужение алмаза, он составляет $\alpha_V = -0,61$ (из модели порядка связи $\alpha_V = -0,49$).

Следует отметить, что на основе данных по ЭПР, спектрам поглощения и катодолюминесценции естественного алмаза, а также алмаза, легированного примесями, предложены различные конфигурации точечных дефектов [22 — 24]. В большинстве случаев такие дефекты пред-

ставляют комбинации атомов углерода или вакансий с атомами примесей. Эти дефекты также вносят свой вклад в изменение параметра кристаллической решетки алмаза. Например, влияние азотных примесей было отмечено Кайзером и Бондом [25]. Однако при облучении алмаза флюенсами более $5 \cdot 10^{18}$ нейтр./см² ($E > 75$ эВ) обычно концентрация собственных дефектов — пар Френкеля — заметно превышает концентрацию примесей. Поэтому при облучении алмаза относительно большими флюенсами нейтронов влиянием примесей на расширение решетки можно пренебречь.

В работе [26] обращается внимание на кажущееся противоречие между расширением кристаллической решетки твердых тел и одновременным уменьшением расстояний между атомами или наоборот: сжатием решетки и увеличением расстояний между атомами при фазовых переходах. Это явление объясняется изменением координации (числа ближайших соседей) атомов в кристалле после фазового превращения. Увеличение координации ведет к макроскопическому сжатию за счет более плотной компоновки атомов в решетке. Однако так как число валентных электронов у атомов ограничено, а при росте координации число связей увеличивается, то в общем сила каждой связи уменьшается и расстояния между атомами соответственно увеличиваются.

Это положение полностью удовлетворяет модели порядка связи в ее приложении к анализу влияния точечных дефектов на параметр кристаллической решетки алмаза. Рассмотрим с этой точки зрения отдельно влияние межузельного атома и вакансии.

Появление в решетке межузельных атомов и вакансий можно рассматривать как возникновение зародышей новой фазы. Если в ненарушенной решетке алмаза координация всех атомов одинакова и равна четырем, то при образовании межузельного атома она возрастает (для четырех атомов, соседних с межузлем, $n = 5$). Из этого следует, что расстояния между атомами должны увеличиваться. Наоборот, при образовании вакансии координация уменьшается. Четыре атома, окружающие вакансию, получают координацию $n = 3$. Это должно приводить к уменьшению расстояний между атомами, что и следует из модели порядка связи.

Таким образом, общие соображения об изменении макрообъема и расстояний между атомами при фазовых превращениях качественно согласуются с положениями модели порядка связи. Можно утверждать, что модель порядка связи является следствием функциональной зависимости между координацией, силами связи и расстояниями между атомами при условии постоянства числа валентных электронов.

3. СМЕЩЕНИЕ АТОМОВ

Из модели зависимости расстояния между атомами углерода от порядка связи следует, что атомы, окружающие точечные дефекты, смещаются из узлов идеальной кристаллической решетки. Эти статические смещения оказывают на картину рентгеновской дифракции действие, аналогичное влиянию динамических смещений из-за тепловых колебаний, и должны приводить к снижению интенсивности рентгеновских линий. При облучении алмаза действительно наблюдается ослабление линий, это позволяет определить величину среднего квадратичного смещения атомов (\bar{U}^2).

Экспериментальные данные по величине \bar{U}^2 в зависимости от расширения решетки облученного алмаза приведены в работе [27] (были получены и дополнительные данные). Экспериментальные результаты построены графически на рис. 3.

Величина среднего квадратичного смещения атомов может быть оценена и расчетом, если использовать модель порядка связи. Расстояние между атомами углерода в октанте, центрированном межузельным атомом, составляет 1,99 Å, в бездефектном алмазе это расстояние равно 1,54 Å. Следовательно, каждый из четырех атомов, окружающих межузлие, имеет смещение $U_{[111],i} = 0,45 \text{ Å}$ и $U_{[111],i}^2 = 0,20 \text{ Å}^2$. Смещение атомов, окружающих вакансию $U_{[111],v} = 0,065 \text{ Å}$ и $U_{[111],v}^2 = 0,004 \text{ Å}^2$.

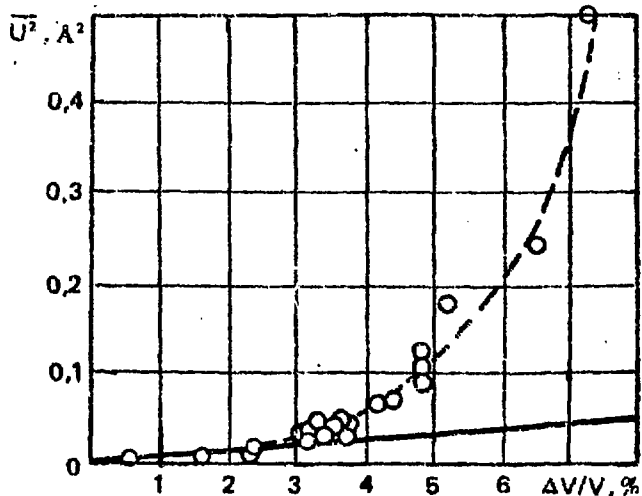


Рис. 3. Зависимость среднего квадратичного смещения атомов в облученном алмазе от расширения решетки: расчет (—) и эксперимент (---, o)

Тогда величина среднего квадратичного смещения атомов в зависимости от концентрации пар Френкеля может быть рассчитана по соотношению

$$U_{\{111\}}^2 = 4U_{\{111\},i}^2 + 12U_{\{111\},v}^2. \quad (5)$$

Здесь коэффициенты 4 и 12 показывают число атомов, окружающих один точечный дефект.

Поскольку для алмаза $C_i = C_v = C_F$, получаем

$$U_{\{111\}}^2 = 0,85 C_F \quad (6)$$

или, учитывая соотношение (4),

$$U_{\{111\}}^2 = 1,27 \frac{\Delta V}{V}. \quad (7)$$

В рассматриваемой ситуации смещение атома происходит в направлении $[111]$ и для плоскости типа $\{111\}$, перпендикулярной этому направлению, среднее квадратичное смещение составит действительно $1,27 (\Delta V/V)$. Однако экспериментально наблюдаемая величина U^2 будет меньше, так как для трех других типов плоскостей $\{111\}$ эффективное смещение за счет угла между нормальными к плоскостям и направлением смещения будет меньше. Учет этого обстоятельства дает:

$$\bar{U}^2 = 0,63 \frac{\Delta V}{V}, \quad (8)$$

где $\Delta V/V$ — относительное расширение.

На рис. 3 вместе с экспериментальными значениями среднего квадратичного смещения в зависимости от расширения решетки алмаза приведена и рассчитанная по (8) прямая. Видно, что для малых значений расширения решетки, т.е. для малых концентраций пар Френкеля, расчетное значение \bar{U}^2 совпадает с данными эксперимента. В области больших расширений $\bar{U}_{\text{экс}}^2 > \bar{U}_{\text{расч}}^2$. Это расхождение объясняется изменением свойства алмаза, в частности понижением при облучении его дебаевской температуры [27]. Уменьшение последней приводит к увеличению \bar{U}^2 за счет динамической составляющей смещения атомов, которая моделью порядка связи не учитывается.

4. ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим теперь вклад точечных дефектов в энергию кристаллической решетки облученного алмаза. Межузельные атомы и вакансии,

расширяя или сжимая решетку алмаза, изменяют ее внутреннюю энергию, при этом в кристалле накапливается избыточная, так называемая запасенная энергия. Эта энергия является одной из важнейших характеристик точечных дефектов, полное ее количество в материале пропорционально концентрации дефектов. При отжиге, например при аннигиляции пар Френкеля, запасенная энергия выделяется.

Попытаемся, используя модель порядка связи и данные об энергии связи, рассчитать энергию, запасенную в алмазе при облучении. При образовании между атомами углерода связей выделяется энергия, причем тем большая, чем больше порядок связи, т.е. чем прочнее связи. Для разложения соединения, т.е. для разрыва установившихся связей, такая же энергия должна быть затрачена. Эта энергия называется энергией связи.

Данные по энергии связи от порядка связи $E_{св} = f(n)$ имеются во многих работах [4, 5, 28, 29], мы использовали последние из опубликованных значений для энергии связи 369, 681 и 961 кДж/моль или 3,82; 7,05 и 9,95 эВ/связь для первого, второго и третьего порядков связи соответственно.

Введение дефектов в алмаз изменяет средний по кристаллу порядок связи. Это позволяет, используя зависимость $E_{св} = f(n)$, оценить энергию, вносимую дефектами в решетку.

Для расширения кристаллической решетки алмаза, например на 3%, имеем в соответствии с выражением (2) значение $n = 0,97$. Используя теперь линейные уравнения функции $E_{св} = f(n)$, построенные на участках от $n = 0$ до $n = 1$ и от $n = 1$ до $n = 2$:

$$E_{св} = 3,82n \text{ эВ} \quad (0 < n < 1) \quad \text{и} \quad E_{св} = 3,23n + 0,59 \text{ эВ} \quad (1 < n < 2), \quad (9)$$

получаем, что энергия связи в алмазе с расширением 3% равна 3,70 и 3,72 соответственно уравнениям (9), т.е. в среднем 3,71 эВ. Эта энергия оказывается меньше, чем для эталонного необлученного алмаза, где она равна 3,82 эВ/связь. Различие в энергии связи эквивалентно запасенной энергии. При отжиге дефектов порядок связи увеличивается, возрастают прочность и энергия связей, а запасенная энергия, естественно, выделяется. Таким образом, при расширении решетки алмаза на 3%, когда $E_{зап} = 0,11$ эВ/связь или (так как в алмазе на один атом приходится две связи) 1770 Дж/г, имеем

$$E_{зап} = 590 \frac{\Delta V}{V} \text{ Дж/г}, \quad (10)$$

где расширение алмаза $\Delta V/V$ выражено в процентах.

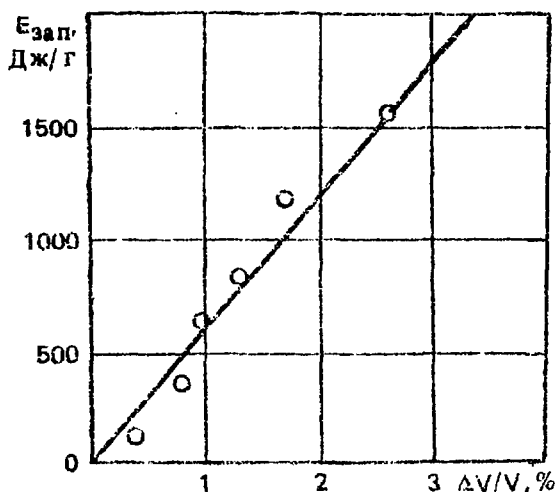


Рис. 4. Энергия, запасенная в алмазе при облучении: расчет (—) и эксперимент (○)

Полученная из модели порядка связи зависимость запасенной энергии от расширения (10) линейна, она приведена на рис. 4. На этом же рисунке приведены экспериментальные данные по запасенной энергии из работы [30]. Видно, что согласие расчета и эксперимента достаточно хорошее.

В. ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ПАРАМЕТР РЕШЕТКИ АЛМАЗА

В заключение приведем оценку влияния примесных атомов азота на параметр решетки алмаза, основанную также на использовании модели порядка связи.

В работе Кайзера и Бонда [25] было впервые установлено, что основной примесью в алмазе типа I является азот. Кроме того, в этой же работе показано, что атомы азота располагаются в узлах кристаллической решетки, замещая атомы углерода. Этот вывод получен на основе сопоставления результатов по тщательно проведенным измерениям рентгеновской и макроскопической плотностей. Одним из важных результатов работы явилось установление зависимости между параметром кристаллической решетки алмаза и концентрацией азота. Факт установления этой зависимости не сопровождался, однако, попытками объяснить причины, ее определяющие. Использование модели порядка связи позволяет это сделать.

Полагаем, что азот, замещающий атомы углерода, проявляет валентность 3, т.е. затрачивает на связи с соседями три электрона. Тогда порядок связи в октанте (тетраэдре), центрированном атомом азота, составляет $n = (1 + 3/4) : 2 = 0,875$. Благодаря этому объем малого октанта увеличивается от 5,67 до 6,41 Å³ и вклад атома азота в расширение алмаза составляет $\alpha_N = 0,13$. Следовательно, зависимость расширения алмаза от концентрации азота имеет вид

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha_N C_N = 0,13 C_N. \quad (11)$$

где C_N — концентрация азота.

Переходя к изменениям параметра решетки, получаем:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = 0,043 C_N. \quad (12)$$

Теперь для сравнения с экспериментальными данными Кайзера и Бонда [25], учитывая, что параметр безазотного алмаза равен 3,56683 Å, а концентрация азота выражена в атомных процентах, перепишем окончательно

$$a = 3,56683(1 + 0,00043 C_N). \quad (13)$$

Полученная зависимость параметра кристаллической решетки алмаза от концентрации азота построена на рис. 5, здесь же приведены

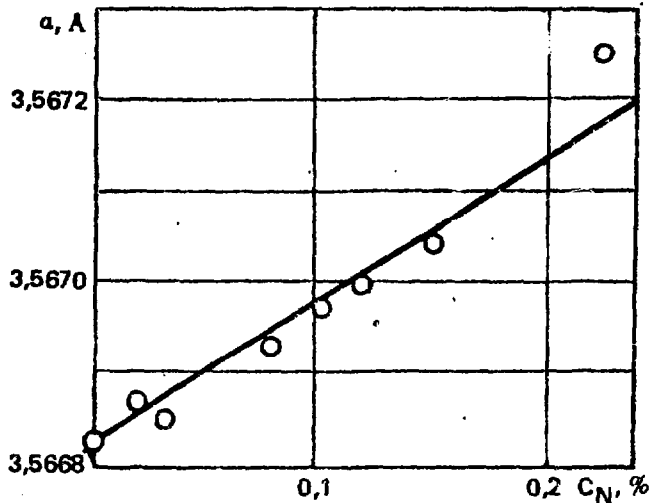


Рис. 5. Зависимость параметра кристаллической решетки алмаза от концентрации азота: расчет (—) и эксперимент (o)

экспериментальные результаты Кайзера и Бонда. Видно, что согласие расчета с экспериментом вполне удовлетворительно. Можно констатировать, таким образом, что модель порядка связи позволила объяснить зависимость параметра кристаллической решетки алмаза от концентрации азота.

Список литературы

1. Holmes D.K., Corbett J.W., Walker R.M. et al. On the Interpretation of Radiation Effects in the Noble Metals. — Proc. of the Second United Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy held in Geneva (1.— 13 Sept., 1958), vol. 6, p. 274 — 283.

2. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. — М.: Атомиздат, 1967.
3. Pauling L., Brockway L.O., Beach J.Y. The Dependence of Interatomic Distance on Single Bond-Double Bond Resonance. — Amer. Chem. Soc., 1935, vol. 57, № 12, p. 2705 — 2709.
4. Бернард А. Теоретические основы неорганической химии/Пер. с англ. под ред. И.В. Тананаева. — М.: Мир, 1968.
5. Шулепов С.В. Физика углеграфитных материалов. — М.: Metallurgy, 1972.
6. Финкельштейн А.И. Определение порядка химической связи по меж-атомным расстояниям. — ЖФХ, 1958, т. 22, № 8, с. 1817 — 1822.
7. Брегер А.Х., Жданов Г.С. О химической связи в графите и нитриде бора. — ДАН СССР, 1940, т. 28, № 7, с. 630 — 632.
8. Дигонский В.В., Крылов В.Н. О характере межплоскостных связей в графите и их зависимости от температуры. — ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 12, с. 2638 — 2643.
9. Шулепов С.В. Атом углерода и искусственный графит. — Челябинск, Южно-Урал. книжн. изд-во, 1965.
10. Николаенко В.А., Алексеев С.И., Платонов П.А. Концентрация точечных дефектов в углеродных материалах: Препринт ИАЗ-2124. — М., 1971.
11. Федоров Б.В., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. — М.: Metallurgy, 1978.
12. Шуршакова Т.Н., Виргильев Ю.С., Калягина И.П. Радиационные дефекты в графите. — Атомная энергия, 1976, т. 40, вып. 5, с. 339— 408.
13. Татевский В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. — Изд-во МГУ, 1953.
14. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений/Пер. с нем. под ред. Н.П. Лужиной и А.А. Левина. — М.: Мир, 1971.
15. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию. — Изд-во МГУ, 1954.
16. Дмитриев И.С. Молекулы без химических связей. — Л.: Химия, 1980.
17. Полищук В.Р., Антипин М.Ю., Бахмутов В.И. и др. 2,3-бис-(трифторметил)-2,3-бис-(п-фторфенил)-гексафторбутан. Длина центральной связи C—C 1,671 Å. — ДАН СССР, 1981, т. 249, № 5, с. 1125 — 1128.
18. Кроуфорд (мл.), Виттелс. Обзор исследований радиационных эффектов в ковалентных и ионных кристаллах. — В кн.: Тр. Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). Докл. иностр. ученых. — М.: Гос. научно-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1956, докл. № 753, с. 487 — 518.

19. Браташевский Ю.А., Буханько Ф.Н., Самсоненко Н.Д., Шапиро О.З. Динамический эффект Яна – Теллера на дефектах в порошках синтетических алмазов. – ФТТ, 1971, т. 13, вып. 7, с. 2154 – 2156.
20. Walker J. An Optical Study of the TR12 and 3H Defects in Irradiated Diamond. – J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol. 10, № 16, p. 3031 – 3037.
21. Кошкин В.М., Фрейман Ю.А., Гальчицкий Л.П. О релаксации кристаллической решетки вблизи вакансии. – ФТТ, 1969, т. 11, вып. 1, с. 212 – 214.
22. Соболев Е.В., Ильин В.Е., Гильберт Э.И., Ленская С.В. Проявление примесного алюминия в спектрах поглощения алмаза. – ФТТ, 1969, т. 11, № 1 – 2, с. 247 – 249.
23. Вавилов В.С., Зайцев А.М., Гиппиус А.А. Исследование дефектообразования в ионно-имплантированных кристаллах алмаза методом катодолюминесценции. – Краткое сообщ. по физике ФИАН, 1979, № 12, с. 19 – 23.
24. Зайцев А.А. Катодолюминесценция монокристаллов, эпитаксиальных пленок и ионно-имплантированных слоев алмаза: Автореферат дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-матем. наук. – М., 1980, с. 25.
25. Kaiser W., Bond W.L. Nitrogen, a Major Impurity in Common Type I Diamond. – Phys. Rev., 1959, vol. 115, p. 857 – 863.
26. Штернберг А.А. Как вы живете, атомы? – Химия и жизнь, 1980, № 5, с. 18 – 21.
27. Николаенко В.А., Карпухин В.И., Алексеев С.И. О радиационных нарушениях в алмазе: Препринт ИАЭ-1094. – М., 1966.
28. Даниелс Ф., Олберти Р. Физическая химия/Пер. с англ. под ред. К.В. Топчиевой. – М.: Мир, 1978.
29. Кочергин С.М., Добреньков Г.А., Нижулин В.Н. и др. Краткий курс физической химии/Под ред. С.Н. Кондратьева. – М.: Высшая школа, 1978.
30. Primak W., Fuchs L.H., Day P.P. Radiation Damage in Diamond and Silicon Carbide. – Phys. Rev., 1956, vol. 103, № 5, p. 1184 – 1192.

**Редактор С.А. Руцкая
Технический редактор С.Д. Павлова
Корректоры В.П. Горячева, М.С. Курзова**

**Т-21673. 9.12.85. Формат 60x90/16. Уч.-изд. л. 1,0
Тираж 135. Индекс 3624. Заказ 115**

Отпечатано в ИАЗ

РУБРИКАТОР ПРЕПРИНТОВ ИАЗ

1. Общая, теоретическая и математическая физика
2. Ядерная физика

3. Общие проблемы ядерной энергетики
4. Физика и техника ядерных реакторов
5. Методы и программы расчета ядерных реакторов

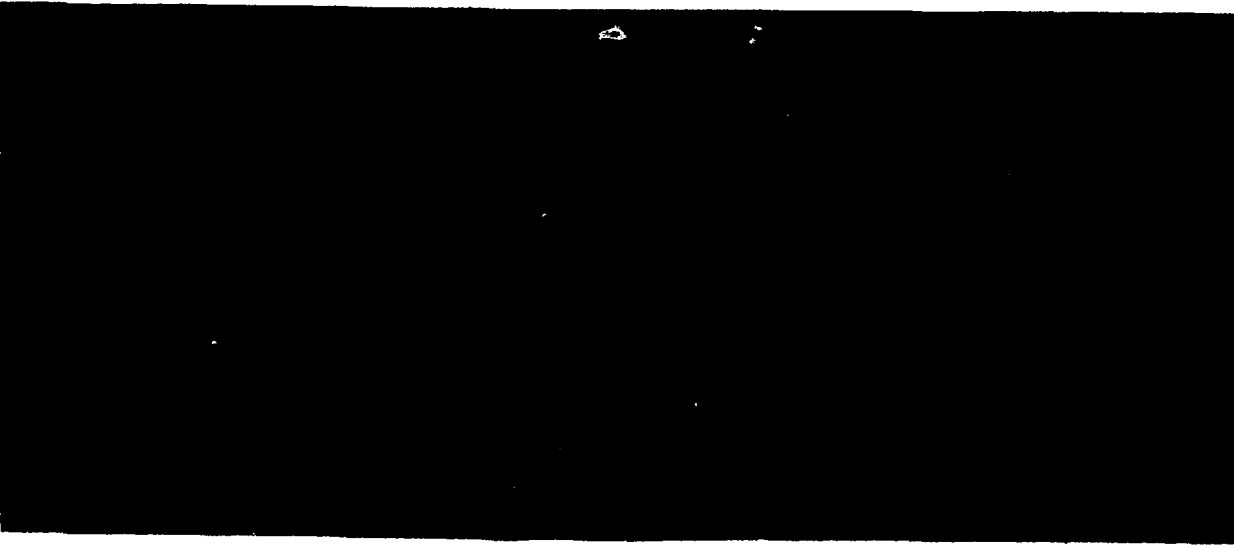
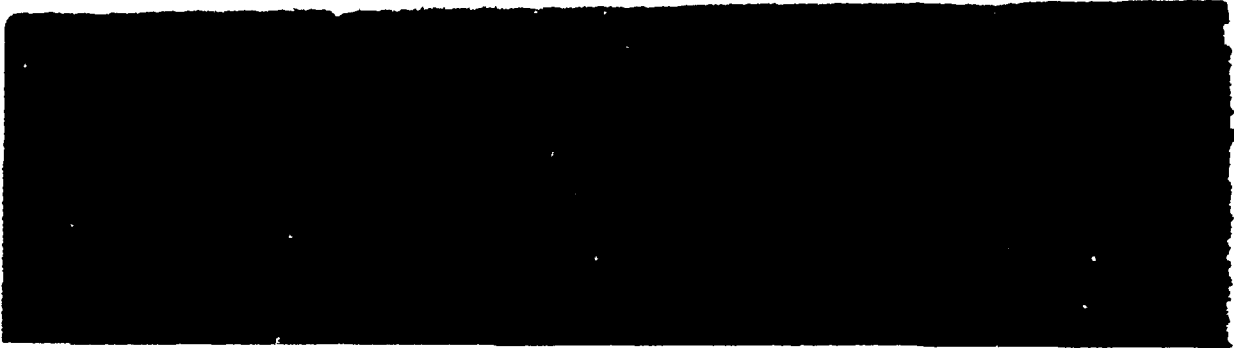
6. Теоретическая физика плазмы
7. Экспериментальная физика плазмы и управляемый термоядерный синтез
8. Проблемы термоядерного реактора

9. Физика конденсированного состояния вещества
10. Физика низких температур и техническая сверхпроводимость
11. Радиационная физика твердого тела и радиационное материаловедение

12. Атомная и молекулярная физика
13. Химия и химическая технология

14. Приборы и техника эксперимента
15. Автоматизация и методы обработки экспериментальных данных
16. Вычислительная математика и техника

Индекс рубрики дается через дробь после основного номера ИАЗ.



Препринт ИАЭ-4239/11. М., 1986

