PACS: 61.72.Hh, 61.72.Lk

В.Н. Варюхин[1], Н.Д. Самсоненко[2], В.И. Тимченко[2],
С.Н. Самсоненко[2], И.В. Сельская[2]

ЭФФЕКТЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В АЛМАЗЕ

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

[2]Донбасская государственная академия строительства и архитектуры
86123, Донецкая обл., г. Макеевка, ул. Державина, 2

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2000 года

Ряд экспериментальных исследований природных полупроводниковых алмазов типов IIb и Ic указывает на существенный вклад дислокаций в электронные свойства. Поэтому представляет интерес проблема создания дислокационных систем в природных и синтетических алмазах. Для формирования дислокационной структуры в алмазах проводилась пластическая деформация с использованием техники высоких давлений и импульсного лазерного излучения. Результаты деформации изучены методом рентгеновской дифракции и ЭПР. Установлено, что монокристаллы алмаза приобретают мозаичное строение с малоугловыми дислокационными границами между блоками мозаики. Ядра дислокаций содержат ненасыщенные углеродные связи, которые согласно Шокли в кристаллах со структурой алмаза образуют акцепторные центры. При лазерном импульсном воздействии возникновение ненасыщенных углеродных связей зависит от температуры образца.

1. Введение

В 1952 г. были открыты природные алмазы типа II*b* [1], которые в отличие от обычных изолирующих обладают полупроводниковыми свойствами и имеют мозаичное строение. А.Р. Ланг установил, что такое строение есть следствие пластической деформации изолирующих алмазов типа II в природных условиях [2]. Поэтому естественным является интерес к эффектам пластической деформации алмаза при изучении процессов формирования его электронных свойств.

В работе В.И. Трефилова с сотрудниками [3] установлены условия такой деформации. Структурные исследования показали, что некоторые природные алмазы после их образования попадают в эти условия. С другой стороны, авторы [3] предлагают пути реализации подобных условий в лабораторных условиях. В настоящей работе использованы как статический, так и

динамический импульсный методы деформации.

Условия статической пластической деформации алмаза достигались с помощью прессов высокого давления. Динамическая деформация производилась на лазерных импульсных установках. Результаты пластической деформации исследовались методом избирательного химического травления в расплавленной селитре или щелочи и методом дифракции рентгеновских лучей. Оценки размеров блоков мозаики, на которые распадаются монокристаллы алмаза, величины микроискажений и плотностей дислокаций выполнялись на основе приближенных методов аппроксимаций [4]:

$$\gamma = \frac{16{,}5\varepsilon}{\bar{b}D}, \tag{1}$$

$$D = \frac{\lambda}{m\cos\Theta}, \tag{2}$$

где γ – плотность дислокаций; D – размер блоков мозаики; $\bar{b}$ – вектор Бюргерса; $\varepsilon = \Delta d/d = n/4\mathrm{tg}\Theta$ – средняя величина микроискажений; λ – длина волны; Θ – угол, при котором наблюдается соответствующий рефлекс; m – часть физического уширения β, связанная с дисперсностью областей когерентного рассеяния; n – часть физического уширения β, обусловленная микроискажениями кристаллической решетки (m и n определяют по методу аппроксимаций [4]); $\beta = B - b$ – физическое уширение дифракционных линий (B – экспериментальная ширина линий, b – ширина эталонной линии).

Дифракционные измерения проводились на приборе ДРОН-4-07. Исследование электронного состояния дефектов с разорванными углеродными связями осуществляется с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Для этих целей использовались ЭПР-спектрометры РЭ-1301, «Радиопан», ЭПР ПС 100.Х.

Исследования пластической деформации проводились на монокристаллах природных и синтетических алмазов, мелкокристаллических алмазных порошках, а также на поликристаллических алмазных компактах.

2. Пластическая деформация природных алмазов в естественных условиях

В этом разделе рассматриваются алмазы типов II*b* и I*c*. По данным работы [5] алмазы типа II*b* в природе встречаются бесцветные, голубые и коричневые. Внешне они имеют слоистое строение, а внутри состоят из субзерен, разделенных стенками из большого количества дислокаций. Размер субзерен лежит в интервале от долей микрона до ~ 50 μm, среднее значение их составляет около 10 μm. Авторы [2] указывают, что такая структура образовалась в результате пластической деформации кристаллов-матриц алмаза типа II*a* с дальнейшим небольшим отпуском. Мозаичное строение является следствием полигонизации с выстраиванием дислокаций в межзеренные

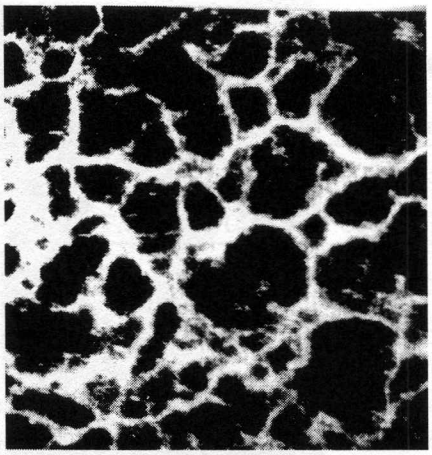


Рис. 1. Катодолюминесцентная топограмма алмаза типа II*b* [2] (поперечное сечение образца 300 μm^2)

дислокационные стенки. Результат этого процесса иллюстрируется с помощью катодолюминесцентной топографии (рис. 1). Дислокации в структуре алмаза при облучении электронами вызывают ярко-голубое свечение. Оценка плотности дислокаций в алмазах типа II*b* показывает значения более 10^{12} m^{-2}. Поскольку большинство типов дислокаций в решетке алмаза в ядре содержат разорванные углеродные связи [6], они должны приводить к появлению парамагнитного резонанса на электронах с неспаренными спинами в ядре дислокаций. Такой спектр ЭПР в алмазах типа II*b* наблюдался в работе [7]. Он имеет характеристики, подобные характеристикам ЭПР-спектра от разорванных связей на поверхности алмаза [8].

Ранее [9] нами сообщалось о результатах исследования основных электронных свойств коричневых алмазов из якутских месторождений. По данным работы [10] они (как и алмазы типа II*b*) пластически деформированы в естественных условиях. После пластической деформации в них также произошла полигонизация с выстраиванием дислокаций в дислокационные стенки между субзернами. Авторы [10] установили, что густота коричневой окраски данных алмазов растет с увеличением степени их деформации. Наши исследования показали, что это «азотные» алмазы типа I*a*, содержащие примесный азот в различных формах (одиночные атомы в замещающих положениях [11], спаренные атомы, образующие непарамагнитные комплексы [12], и пластинчатые сегрегации азотного происхождения [13]). После пластической деформации указанные алмазы приобрели электронные свойства, характерные, как считалось ранее, только для алмазов типа II*b* [9]. На образцах этого типа нами получена картина двойного лучепреломления, которое характерно для кристаллов с неоднородностями в их объеме (рис. 2). В них также обнаружен и исследован ЭПР-спектр от разорванных углеродных связей. Его интенсивность возрастает с увеличением густоты коричневой окраски [14], что соответствует росту интенсивности пластической деформации (табл. 1). Следовательно, можно заключить, что этот ЭПР непосредственно связан с пластической деформацией алмазных образцов.

В алмазах типа I содержится большое количество пластинчатых сегрегаций (параллельных граням куба с размерами от десятков до 1000 Å), которые служат стопорами для дислокаций движущихся под действием внешних напряжений. Поэтому для пластического течения в таких алмазах требуются

Таблица 1

Связь ЭПР с пластической деформацией в природных алмазах тип I*c*

Образец	Густота окраски	g-фактор	ΔB, Gs	N_S, cm^{-3}
АП-6	Светло-коричневый	2.0030 ± 0.0005	1.70	$8.2 \cdot 10^{15}$
АП-7	Коричневый	2.0026 ± 0.0005	1.70	$4.7 \cdot 10^{16}$
АП-8	Коричневый	2.0029 ± 0.0005	1.97	$4.2 \cdot 10^{16}$
АП-4	Темно-коричневый	2.0027 ± 0.0005	6.00	$8.8 \cdot 10^{17}$

более высокие (2020 K) температуры, чем в алмазах типа II*a* (1970 K), и напряжения скольжения, превышающие более чем в 2 раза напряжения, при которых наблюдается течение в алмазах типа II ($5 \cdot 10^8$–$6 \cdot 10^8$ $N \cdot m^{-2}$) [2]. Пластически деформированные в природе алмазы типа I из месторождений Якутии названы нами алмазами типа I*c* [9].

3. Пластическая деформация алмазов в лабораторных условиях

Для получения пластически деформированных алмазов с целью изучения в них электронных свойств были поставлены опыты в лабораторных условиях. Учитывая данные работ [2,3], пластическая деформация проводилась как на природных алмазах типа II*a*, так и на синтетических, специально приготовленных. Монокристаллы природных алмазов помещались в камеру высокого давления, где при температуре 1770–2070 K и общем давлении ~ 60 kbar мелкие кристаллы синтетического алмаза вдавливались в грани исследуемого образца. Экспериментально установлено, что вблизи поверхности образовался пластически деформированный слой алмаза толщиной 10–50 μm. Эффект пластической деформации контролировался методом ЭПР. В алмазах типа II*a* до деформации ЭПР отсутствовал, после деформации появился ЭПР-сигнал с параметрами, соответствующими параметрам ЭПР в алмазах типа I*c*. Это указывает на то, что в опытных кристаллах реализовались условия пластической деформации, а ЭПР, следовательно, обусловлен появлением разорванных углеродных связей в ядрах дислокаций, возникших в процессе пластической деформации.

Пластическая деформация монокристаллов синтетических алмазов проводилась следующим образом. Поскольку такие алмазы, как правило, содержат большое количество примесного азота в парамагнитной форме (10^{18}–10^{20} cm^{-3}), то для контроля эффекта пластической деформации методом ЭПР необходимо было уменьшить концентрацию парамагнитного азота. С этой целью в исходную шихту для синтеза алмазов ввели около 1% алюминия, который, взаимодействуя с азотом, вероятно, образует непарамагнитные комплексы типа N–Al. В результате такого взаимодействия концентрация парамагнитного азота уменьшилась до < 10^{17} cm^{-3}, линии его ЭПР сузились до ~ 0.3 Oe (*1* на рис. 3) и таким образом перестали препятство-

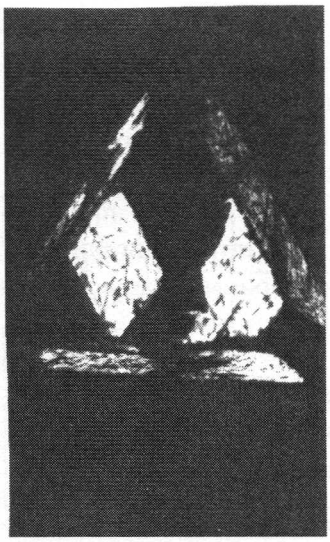


Рис. 2. Снимок одного из образцов алмазов типа I*c* под микроскопом в скрещенных николях (×20)

вать наблюдению других спектров ЭПР в исследуемых алмазах. Из этой партии были отобраны монокристаллы с хорошей октаэдрической огранкой размером 0.8–1.2 mm. На них были записаны спектры ЭПР с узкими линиями (~ 0.3 Oe), обусловленными примесным азотом. На отдельных отобранных монокристаллах были сняты лауэграммы, которые показали, что эти кристаллы имеют достаточно совершенную структуру (рис. 3,*а*). Часть из них была повторно загружена в камеру высокого давления, нагрета до 1770 K при общем давлении 50 kbar и выдержана в течение 15 min. Такое воздействие на кристаллы алмаза предполагает эффект пластической деформации. Действительно, в этих кристаллах зафиксирован новый спектр ЭПР – линия *2* на рис. 3,*г*. Ее параметры (g = 0.0027 ± 0.0005, $\Delta B \approx 2$ Gs) соответствуют параметрам линии

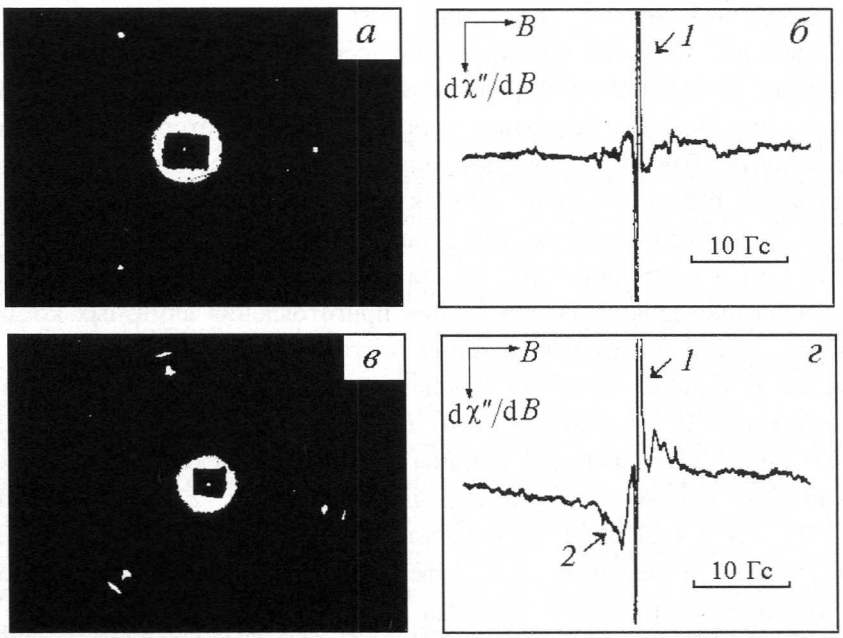


Рис. 3. Пластическая деформация искусственного алмаза: *а* – лауэграмма образца до деформации; *б* – ЭПР до деформации (линия *1* – компонента сверхтонкой структуры парамагнитного азота для $I = 0$); *в* – лауэграмма после деформации, форма пятен отражает мозаичность кристалла [15]; *г* – ЭПР после деформации. Появилась новая линия *2*, связанная с дефектообразованием при пластической деформации (g = = 2.0027 ± 0.0005, $\Delta B \approx 2$ Gs)

ЭПР от разорванных углеродных связей, как и в предыдущем случае природного алмаза. Форма пятен на лауэграмме указывает на мозаичность этих монокристаллов [15] (рис. 3,*в*). Известно, что в таких кристаллах малоугловые границы состоят из рядов дислокаций, ядра которых с краевой компонентой несомненно могут вызывать новый для этих кристаллов ЭПР-спектр. Следовательно, пластическая деформация синтетических алмазов приводит также к возникновению дислокаций, которые в результате полигонизации выстраиваются в ряды, образуя малоугловые дислокационные границы между субзернами мозаики.

4. Пластическая деформация алмаза при изготовлении поликристаллических алмазных компактов путем спекания алмазных частиц под давлением

В настоящее время разработаны методы приготовления алмазной керамики (компактов) для буровых инструментов в горнорудной промышленности, для металлообрабатывающих станков в машиностроении и др. С другой стороны, в ряде работ [16,17] показана возможность применения алмазных компактов в новой для алмаза области – электронике – в качестве теплоотводов в микросхемах. Наши исследования электронных свойств алмазных компактов показывают перспективность их применения в электронной технике, особенно в силовой электронике [18].

Условия изготовления поликристаллических алмазных компактов близки к условиям пластической деформации алмаза. На этом основании можно полагать, что свойства отдельных кристаллитов, из которых состоят алмазные компакты, близки к свойствам пластически деформированных алмазов. В настоящей работе алмазные компакты изготавливались из мелкокристаллических природных алмазов [19], а также синтетических алмазов на основе графита [20] и нафталина [21]. На природных мелкокристаллических алмазах изучена последовательность этапов приготовления алмазных компактов. На первом этапе определена ширина рентгенодифракционных линий отражения от исходного мелкокристаллического порошка природного алмаза. Для отражения от плоскостей (220) $B \approx 7.0$ mrad, от плоскостей (331) – $B \approx 8.0$ mrad. Затем найдена ширина этих же рефлексов после холодного обдавливания исходного материала: для плоскостей (220) $B \approx 7.2$ mrad, а для (331) – $B \approx 11.0$ mrad. Этот результат свидетельствует о дроблении алмазных частиц и увеличении их дефектности. Далее обдавленные образцы нагревались до температуры спекания 1770 K под давлением 9 GPa.

По методике [4] с использованием соотношений (1) и (2) вычислялись средний размер субзерен D, плотность дислокаций γ и значения микроискажений ε (табл. 2).

Соотношения (1) и (2) были использованы и для оценки параметров внутренней структуры в алмазных компактах, приготовленных из синтетических алмазов на основе графита и нафталина (табл. 3). Эти результаты

указывают на то, что параллельно с процессом спекания происходит пластическая деформация частиц алмаза, из которых состоит исходный материал компактов.

Таблица 2

Параметры реальной структуры компактов из природных алмазов

Параметры внутренней структуры	Микрокристаллические порошки		
	исходный	после холодного обдавливания (P = 9 GPa)	после спекания (T = 1770 K)
$D \cdot 10^{-7}$, m	1.96	1.49	0.46
$\gamma \cdot 10^{13}$, m^{-2}	5.00	7.00	42.0
$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	0.15	0.16	0.29

Таблица 3

Параметры реальной структуры компактов из синтетических алмазов

Параметры внутренней структуры	Алмазные компакты на основе	
	графита	нафталина
$D \cdot 10^{-7}$, m	0.336–0.443	0.36–0.695
$\gamma \cdot 10^{14}$, m^{-2}	0.176–0.266	5.0–16.29
$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	1.058–1.22	0.276–1.55

В алмазных компактах ЭПР имеет свои особенности. Компакты были приготовлены из синтетических алмазов, выращенных по стандартной методике и имеющих высокие концентрации парамагнитного азота, который по технологическим условиям входит в алмазную решетку растущих кристаллов. Как было указано выше, его концентрация достигает значений от 10^{18} до 10^{20} cm^{-3}. Поэтому следует ожидать, что общий ЭПР-спектр компактов должен представлять собой наложение спектров ЭПР парамагнитного азота и от разорванных углеродных связей (возникновение последнего нами доказано в предыдущем разделе). Вычитание спектра парамагнитного азота из полного спектра компактов позволило установить возникновение нового спектра ЭПР, состоящего из одиночной относительно широкой линии с $g \approx 2.0027$. Его появление, несомненно, можно приписать ЭПР от разорванных углеродных связей в ядре дислокаций, возникающих в процессе приготовления компактов. Так как геометрические размеры компактов относительно большие, то для ЭПР-исследований требуется разрушение образцов. Поэтому в настоящей работе изучен ЭПР только нескольких образцов, для которых получено, что концентрация разорванных углеродных связей, возникающих при спекании, достигает значений $(4.5–6.0) \cdot 10^{19}$ cm^{-3}.

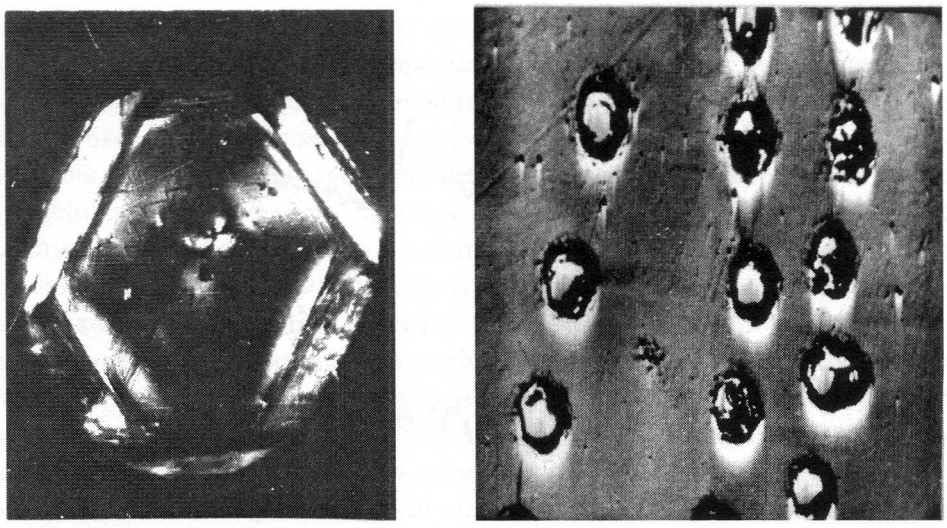
5. Пластическая деформация природных и синтетических алмазов импульсным лазерным излучением

С точки зрения пластической деформации представляет интерес процесс деформации алмаза лазерным импульсным излучением. В работе [22] опыты по изучению дефектообразования при лазерном воздействии проведены на кремнии, имеющем структуру алмаза. Авторами [22] установлено, что при образовании кратера вокруг него образуется зона сильно деформированного кремния, за которой следует дислокационная структура, управляемая его кристаллографическими особенностями. Так, для случая, когда диаметр кратера на плоскости [111] значительно меньше длины пробега дислокаций, от кратера расходятся пучки дислокаций по осям ⟨110⟩. Согласно [23] в точке взаимодействия лазерного луча с твердым телом локальная температура достигает 3270–4270 K. При этом за счет мгновенного плавления в зоне действия луча между расплавом и твердой фазой развивается высокое давление, достигающее 10–60 GPa. Следовательно, за зоной разрушения вещества, прилегающего к кратеру, возникает зона, в которой создаются условия пластической деформации. Поскольку за короткое время действия лазерного импульса на вещество зона пластической деформации ограничена, такую деформацию, вероятно, можно назвать микропластической.

В нашей работе опыты по микропластической деформации проводились на монокристаллах синтетического алмаза и природных типа II*а* и типа I. Кратеры создавались при комнатной температуре и при температуре образца 1470 K. На изображении кратеров, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, видны следы плавления алмаза. Температура плавления алмаза согласно [24] равна 3770–4770 K. Следовательно, можно полагать, что температура алмаза у стенок кратеров достигала температуры, указанной выше. В соответствии с уравнением (3) из работы [23] для распространения температуры в алмазе проведена оценка размеров зоны пластической деформации в окрестности кратера. Получено значение около 30 μm, что согласуется с данными рентгеновской топограммы (темное кольцо вокруг кратера на рис. 4,*а*).

Выполнено рентгенодифракционное исследование микропластической деформации в образце алмаза толщиной 0.8 mm, в котором было создано 90 кратеров, расположенных на поверхности кристалла примерно параллельными рядами. Кратеры образовывались при температуре 1470 K. Фрагмент поверхности алмаза с кратерами, полученный на растровом электронном микроскопе, представлен на рис. 4,*б*. Диаметр кратеров составляет примерно 30–40 μm, расстояние между дорожками в зоне исследования – около 0.3 mm.

Рентгенодифракционное изучение алмаза с лазерными кратерами производилось с использованием узкого (0.05 mm) пучка рентгеновских лучей. При записи дифрактограмм через каждые 10° образец поворачивался вокруг



а *б*

Рис. 4. Лазерные кратеры на плоскости (111) природных монокристаллов: *а* – одиночный кратер, созданный лазером при комнатной температуре; *б* – фрагмент поверхности алмаза (×300), в котором образовано 90 кратеров лазерным излучением при температуре ~ 1470 K

оси, перпендикулярной к его поверхности. Начало записи осуществлялось при положении щели перпендикулярно направлению дорожек. Записывались рефлексы от плоскостей (111) и (222). Начальная запись рефлексов отражает преобладание бездефектного алмаза. По мере поворота образца появляются уширенные рефлексы от областей кристалла, пластически деформированных лазерным излучением. В положении щели параллельно дорожкам кратеров рефлексы настолько уширены, что не фиксируются дифрактометром. Это свидетельствует о том, что рентгеновские лучи в последнем случае полностью проходят через сильно деформированную зону алмаза, которая, вероятно, включает в себя поликристаллическую форму кристалла и сильно диспергированную область монокристалла, состоящую из блоков мозаики малых (< 50 Å) размеров. Оценка плотности дислокаций в зоне пластической деформации дает значение от $1.9 \cdot 10^{14}$ до $3.9 \cdot 10^{16}$ m^{-2}.

Аналогичные измерения рефлексов отражения проведены и на противоположной стороне образца. Здесь плотность дислокаций изменяется от $3.9 \cdot 10^{12}$ до $6.9 \cdot 10^{15}$ m^{-2}. Результаты указывают на распространение пластической деформации до противоположной стороны образца с кратерами. Следовательно, пластическая деформация, производимая импульсным лазерным излучением, достигает макроскопических расстояний.

ЭПР-исследования алмазов с лазерными кратерами, созданными при комнатной температуре образца, выявили характерный спектр для разорванных углеродных связей в алмазе (рис. 5,*а*). Параметры обнаруженного спектра соответствуют параметрам ЭПР-спектра, получаемого при пластической

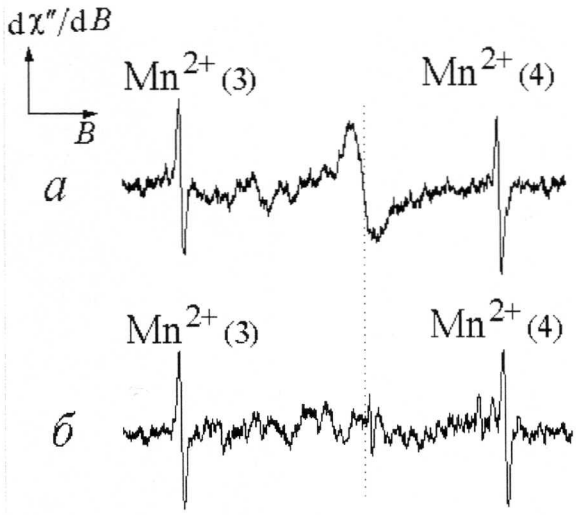


Рис. 5. Спектры ЭПР, вызванные лазерной деформацией в образцах алмаза: *а* – с 36 кратерами, созданными при комнатной температуре (g = 2.0029, $\Delta B \approx 9$ Gs); *б* – с 90 кратерами, созданными при 1470 K. По краям спектров третья и четвертая линии двухвалентного марганца в эталонном образце из окиси магния

деформации как в природных, так и лабораторных условиях (g = 2.0029, $\Delta B \approx 9$ Gs). Количество спинов, приходящихся на один кратер, соответствует числу ~ $2.5 \cdot 10^{12}$. Однако в образце, в котором кратеры создавались при высокой (~ 1470 K) температуре, ЭПР-спектр от разорванных углеродных связей в пределах чувствительности спектрометра (~ 10^{10} спинов) отсутствует (рис. 5,*б*), хотя кратеров по сравнению с предыдущим образцом было произведено больше, чем в 2 раза.

6. Обсуждение результатов и выводы

Анализ результатов пластической деформации алмазов как в природных условиях, так и в лабораторных показывает, что при высоких температурах алмаз становится пластичным. Под действием деформирующих напряжений в алмазах всех типов возникают дислокации. При их охлаждении происходит отпуск, в результате чего дислокации выстраиваются в ряды, образуя малоугловые дислокационные границы между субзернами, на которые распадаются монокристаллы алмаза. Тип алмаза накладывает отпечаток на строение монокристаллов, устанавливаемое после деформации. Так, безазотные монокристаллы алмаза типа II после пластической деформации приобретают мозаичное строение с малоугловыми дислокационными границами между блоками мозаики. Последние имеют размеры от десятых долей микрона до ~ 50 μm.

В природных алмазах типа I, содержащих высокие концентрации примесного азота и пластинчатые сегрегации, пластическая деформация происходит при более высоких температурах и давлениях, чем в алмазах типа II.

Анализ строения монокристаллов алмаза типа II*в* позволяет высказать гипотезу о том, что пластическая деформация алмазов типа II осуществлялась в природных условиях при всестороннем сжатии или растяжении после снятия высокого всестороннего давления при однородном напряжении. Такая ситуация могла реализоваться при внезапном выбросе алмазоносной породы с глубинных слоев земной коры на поверхность. В этом случае процесс пластической деформации мог охватить весь объем выбрасываемых кристаллов. Фотографии алмазов типа I*c* (см. рис. 2), полученные в скрещенных николях, указывают на то, что в этих кристаллах не все их части находились под одинаковым напряжением. Вероятно, в них происходила пластическая деформация под действием неоднородного напряжения: одни области кристаллов подвергались деформации, другие – оставались вне зоны деформации (затемненные части кристаллов). Полученные данные согласуются с результатами рентгеновских исследований таких алмазов [10], указывающих на прошедшую в них сдвиговую одноосную деформацию. Об этом свидетельствует вытянутая полосчатая форма пятен лауэграмм.

Статическая пластическая деформация монокристаллов алмаза природного и синтетического происхождения проводилась по схеме: сжатие → нагревание. На этапе сжатия происходит вдавливание кристаллов друг в друга, что приводит к деформации с образованием локальных областей незавершенного сдвига в соответствии с [3] и к разрушению сжимаемых кристаллов, если образцы находятся при комнатной температуре. На этапе нагревания расширяются области деформации за счет движения дислокаций из областей незавершенного сдвига в глубь кристаллов, что ведет к последующей полигонизации с образованием малоугловых дислокационных границ. Этот процесс вызывает формирование мозаичного строения кристаллов. В наших опытах по статической пластической деформации алмаза рассмотренные выше эффекты реализовались в полной мере. Анализ наших результатов и данных других авторов, например [19], указывает на то, что эти же эффекты сопровождают и процессы приготовления компактов при спекании алмазных порошков при высоких давлениях и больших температурах.

Изучение динамической пластической деформации монокристаллов алмаза при лазерном импульсном облучении сфокусированным лучом показало особенности развития этого процесса. В образцах, у которых лазерные кратеры создавались при комнатной температуре, дислокационная система (за исключением узкой, прилегающей к кратеру зоны) сильно деформированного алмаза управляется его структурой. Дислокации от кратера распространяются преимущественно по направлениям осей ⟨110⟩ при образовании лазерных кратеров на плоскости алмаза (111) подобно тому, как это происходит в кремнии, имеющем структуру алмаза. Длина разбега дислокаций L достигает макроскопических размеров ($L \geq 0.5$ mm). Дислокации, возникающие в этих опытах, согласно данным ЭПР в ядре содержат разорванные углеродные связи. Если лазерные кратеры создаются в нагретом алмазе до

температуры ~ 1470 K, то образовавшиеся дислокации в ядре не содержат разорванных углеродных связей. Можно полагать, что в данном случае суммарное высокотемпературное поле расширяется на значительный объем кристалла, окружающий кратер. Температура в этом объеме, вероятно, достигает таких величин, когда ядра перестраиваются и приобретают более устойчивую и энергетически более выгодную структуру без разорванных связей.

Полученные в настоящей работе результаты объясняют многие физические свойства алмаза и в дальнейшем позволят выработать методы управления ими.

В заключение авторы считают своим долгом выразить свою искреннюю благодарность Б.В. Спицыну (Институт физической химии РАН) за предоставление образцов для исследования, Ю.А. Литвину (Институт экспериментальной минералогии РАН) за предоставленную возможность провести пластическую деформацию в условиях высоких давлений и высоких температур, Ю.М. Буравлеву и Б.П. Надежде (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины) за предоставленную возможность провести опыты по деформации алмазов лазерным импульсным излучением.

I. *I.F.H. Custers*, Physica **18**, 489 (1952).
2. *A.R. Lang*, in: The Properties of Diamond, J.E. Field (ed.), Academic Press, London, New York, San Francisco (1979).
3. *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман*, Вопросы физики металлов и металловедения, Изд-во АН УССР, № 17, 32 (1963).
4. *В.П. Нагорнов*, Заводская лаборатория № 4, 18 (1984).
5. *I.F.H. Custers*, Physica **20**, 181 (1954).
6. *J. Hornstra*, J. Phys. Chem. Solids **5**, 129 (1958).
7. *M.D. Bell, W.J. Leivo*, J. Appl. Phys. **38**, 337 (1967).
8. *Н.Д. Самсоненко, Е.В. Соболев*, Письма ЖЭТФ **5**, 304 (1967).
9. *Н.Д. Самсоненко, Г.Б. Бокий, Н.А. Шульга, В.И. Тимченко*, ДАН СССР **218**, 1336 (1974).
10. *А.А. Урусовская, Ю.Л. Орлов*, ДАН СССР **154**, 1099 (1964).
11. *W.V. Smith, P.P. Sorokin, S.L. Gelles, C.J. Lacher*, Phys. Rev. **115**, 1546 (1959).
12. *М.Я. Щербакова, Е.В. Соболев, Н.Д. Самсоненко, В.К. Аксенов*, ФТТ **11**, 1364 (1969).
13. *T. Evans, C. Phaal*, Proc. Roy. Soc. **A**, 538 (1962).
14. *Н.Д. Самсоненко, В.Ш. Зон, С.Н. Самсоненко, И.В. Сельская*, Сверхтвердые материалы № 1, 53 (2000).
15. *Я.С. Уманский*, Рентгенография металлов и полупроводников, Металлургия, Москва (1969).
16. *В.И. Непша, Ю.А. Клюев*, в кн.: Алмаз в электронной технике, Энергоатомиздат, Москва (1990), с. 140.
17. *Ю.М. Ротнер, С.М. Ротнер*, в кн.: Алмаз в электронной технике, Энергоатомиздат, Москва (1990), с. 186.
18. *М.Д. Самсоненко, В.В. Токій, С.М. Самсоненко, М.І. Носанов, І.В. Сільська*, Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури вип. 1, 152 (1999).
19. *А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, В.А. Шишкин, А.А. Бочечка*, Поликристаллические материалы на основе алмаза, Наукова думка, Киев (1989).

20. *О.А. Воронов, А.А. Кауров*, Сверхтвердые материалы № 3, 3 (1993).
21. *Е.Н. Яковлев, О.А. Воронов, А.В. Рахманина*, Сверхтвердые материалы № 4, 8 (1984).
22. *Л.И. Иванов, В.А. Янушкевич*, ФХОМ № 6, 3 (1977).
23. *Л.И. Миркин*, Физические основы обработки материалов лучами лазера, МГУ, Москва (1975).
24. *Г.Б. Бокий, И.П. Воронина, Г.Г. Дворянкина, В.Ф. Дворянкин и др.*, Кристаллохимические, физико-химические и физические свойства полупроводниковых веществ, Изд-во стандартов, Москва (1973).

V.N. Varyukhin, N.D. Samsonenko, V.I. Timchenko, S.N. Samsonenko, I.V. Selskaya

PLASTIC DEFORMATION EFFECTS IN DIAMOND

A series of the experimental investigations of the natural semiconducting diamonds of II*b* and I*c* type indicates an essential contribution of the dislocations to electronic properties of a diamond. Therefore the problem of the dislocation system creation in natural and synthetic diamonds has important significance. High pressure technique and impulse laser radiation were used for plastic deformation of diamond specimens. Results of the deformation were studied by X-ray diffraction and ESR (EPR) methods. It was found that diamond monocrystals acquire the mosaic form with low-angle boundaries between mosaic blocks. The dislocation cores have dangling carbon bonds that form, by Shockley, dislocation acceptor centres in crystals with diamond structure. The formation of the dangling carbon bonds depends on temperature of the specimens at impulse laser radiation.

Fig. 1. Cathodoluminescence topograph surface of the II*b*-type diamond (cross-section area of the specimen 300 μm^2)

Fig. 2. Visible micrograph of the I*c*-type diamond in the polarized light (×20)

Fig. 3. Plastic deformation of synthetic diamond: *а* – Laue pattern of the specimen before deformation; *б* – ESR before deformation (line *1* is component of the hyperfine structure for paramagnetic nitrogen in diamond, $I = 0$); *в* – Laue pattern of the specimen after deformation, the shape of the Laue spots indicates crystal mosaic structure [15]; *г* – ESR after deformation, a new line *2* is connected with defects of the plastic deformation ($g = 2.0027 \pm 0.0005$, $\Delta B \approx 2$ Gs)

Fig. 4. Laser craters on (111) plane of the natural diamond monocrystal: *а* – a single crater made with laser at room temperature; *б* – a fragment of diamond surface (×300), 90 craters were made with laser radiation at temperature ~ 1470 K

Fig. 5. ESR spectra in diamond specimens after laser radiation deformation: *а* – with 36 craters made at room temperature ($g = 2.0029$, $\Delta B = 9$ Gs); *б* – with 90 craters made at ~ 1470 K. The lines for Mn^{+2} (*3*) and Mn^{+2} (*4*) are components of the hyperfine structure of manganese ions in MgO