

**Н.М. Казючиц, М.С. Русецкий, О.В. Королик,
В.Н. Казючиц, А.М. Зайцев***

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
*The College of Staten Island, New York, USA

СРАВНЕНИЕ ОТЖИГА С ДАВЛЕНИЕМ И БЕЗ ДАВЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ Ib ТИПА

Введение

Алмаз, будучи метастабильной фазой углерода, переходит в графит при нагревании. Для снижения графитизации высокотемпературный отжиг проводят при стабилизирующем алмазную фазу давлении. Отжиг при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ отжиг) требует дорогостоящего оборудования и квалифицированного обслуживающего персонала. Устранение технических проблем НРНТ отжига стимулирует разработку методов отжига алмазов при атмосферном давлении в простых высокотемпературных печах (ЛРНТ отжиг). Происходящие в алмазе процессы при НРНТ и ЛРНТ отжигах различаются с точки зрения термодинамики. Возникает очевидный вопрос, какие дефекты формируются в алмазах при НРНТ и ЛРНТ отжигах? Ниже приведены результаты прямого сравнения трансформации дефектов в синтетических алмазах типа Ib, подвергнутых НРНТ и ЛРНТ отжигам в одинаковых температурновременных режимах.

1. Подготовка, отжиг и методы исследования образцов

Исследования были выполнены на пластинах, вырезанных вдоль плоскости (100) из центральной части монокристалла алмаза Ib типа, синтезированного в ООО «АдамасИнвест» [1]. После механической полировки толщина пластин составляла около 500 мкм. Одна пластина была отожжена в аппарате для синтеза алмазов при давлении 5.2 ГПа и температуре 1870 °С в течение 4 часов (НРНТ отжиг), другая – в графитовой печи НТТ-G10 [2] при той же температуре в атмосфере водорода в течение 3.5 часов (ЛРНТ отжиг). Для исследования

примесно-дефектного состава алмазов до и после отжигов использовали спектроскопию поглощения в ультрафиолетовом-видимом (УФ-вид) и инфракрасном (ИК) спектральных диапазонах, катодо- и фотолюминесценцию (КЛ/ФЛ), комбинационное рассеяние света (КРС).

2. Результаты и обсуждение

Фотографии исследованных пластин до и после отжигов показаны на рисунке 1.

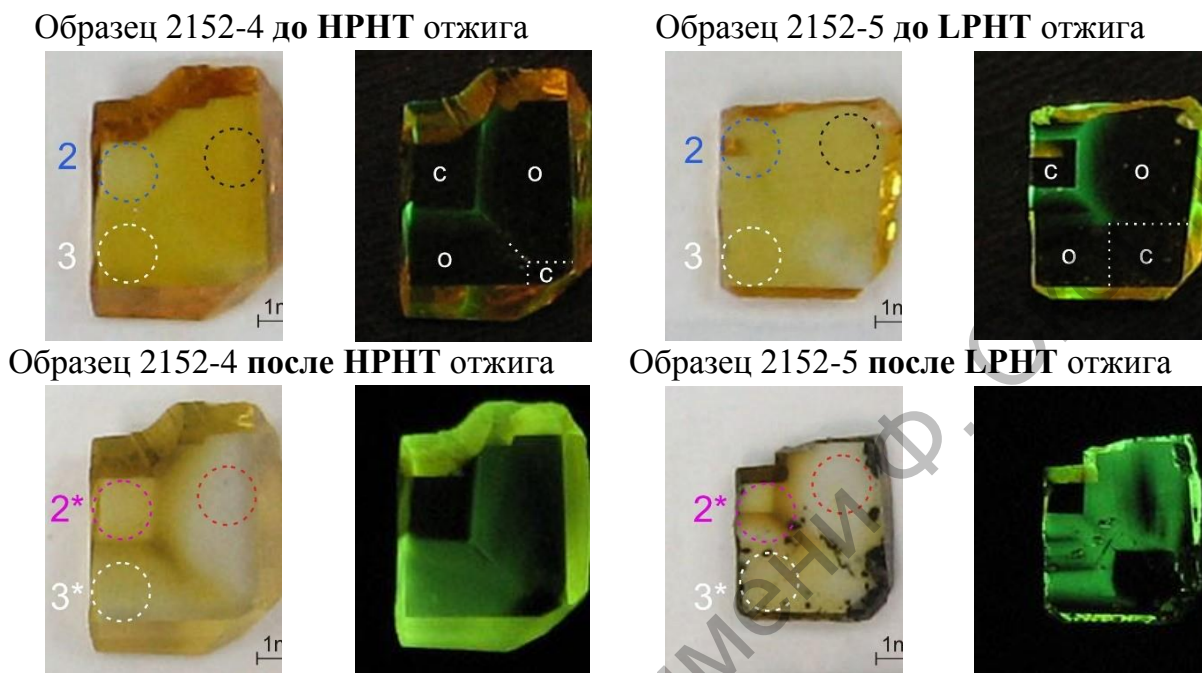


Рисунок 1 – Оптические и ФЛ изображения образцов алмаза до (верхняя строка) и после (нижняя строка) HPHT (слева) и LPHT (справа) отжигов; области измерений показаны окружностями

Фотографирование проводилось на белом фоне при дневном освещении и на черном нелюминесцентном фоне при освещении излучением лазера с длиной волны 337 нм. В последнем случае ФЛ изображения содержали хорошо различимые кубические (обозначены «с») и октаэдрические (обозначены «о») сектора роста. До отжига обе пластины не содержали визуально наблюдаемых дефектов за исключением зарождающейся трещины в пластине 2152-5 (область измерений 2). Октаэдрические сектора пластин были желтого цвета, кубические – светло-желтого. Зеленая ФЛ на границах секторов роста, связанная с никельсодержащими центрами излучательной рекомбинации [3], имела резкую границу со стороны кубического сектора роста в центре пластин и размытую со стороны октаэдрических секторов. Это связано с преимущественным захватом никеля октаэдрическими секторами роста при синтезе кристалла [3].

После HPHT отжига никаких серьезных повреждений не произошло: поверхность пластины стала слегка матовой, но без следов гра фитизации. LPHT отжиг оказался более разрушительным: откололись кусочки пластины вдоль её периметра, видны следы

графитизации, особенно существенной на границах секторов и на плоскостях (111). Цвет кубических секторов после НРНТ и ЛРНТ отжига практически не изменился. Цвет октаэдрических секторов стал светло-желтым или почти бесцветным. В обоих случаях проявилась темно-желтая граница между секторами роста в центре кристалла. Зелёная ФЛ распространилась по всем октаэдрическим секторам роста. Распределение интенсивности ФЛ неоднородно и отражает распределение никеля, захваченного во время роста кристалла. В кубические сектора зелёная ФЛ не распространилась. Вследствие этого, границы между кубическими и октаэдрическими секторами роста четко обозначились на ФЛ изображениях.

Визуально наблюдаемые изменения цвета пластин после отжига отражены также в спектрах УФ-вид поглощения. Как видно из рисунка 2, до отжига поглощение обеими алмазными пластинами начиналось в окрестности 500 нм с постепенным увеличением в коротковолновой области. Это связанное с С-дефектами поглощение больше в октаэдрических секторах (кривые 1) и меньше в кубических секторах (кривые 2). После отжига спектры поглощения кубическими секторами практически не изменились (кривые 2*), тогда как поглощение октаэдрическими секторами (кривые 1* и 3*) значительно сместилось в коротковолновую область.

Поглощение октаэдрическими секторами после отжига похоже на поглощение природными алмазами типа IaA [3], что свидетельствует об агрегации азота при обоих отжигах. Напротив, незначительное изменение спектров поглощения кубическими секторами свидетельствует о медленных процессах агрегации. Спектры из областей с ФЛ (кривые 1* и 3*) содержат широкие полосы поглощения при 430, 340 и 309 нм, характерные для никельсодержащих алмазов, отожженных при высоких температурах [3]. Высокая температурная стабильность полос поглощения 430, 340 и 309 нм является причиной темно-желтого цвета на границах секторов, который нельзя полностью устранить при высокотемпературном отжиге.

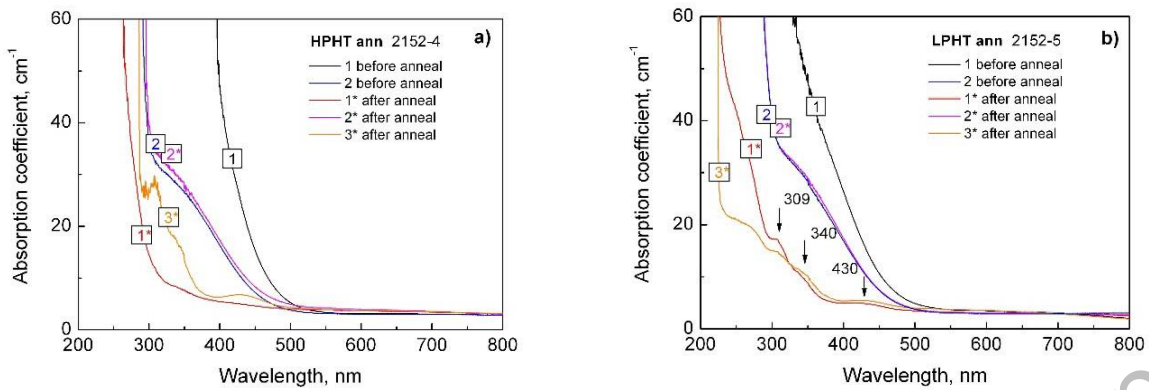


Рисунок 2 – Спектры поглощения в УФ-вид диапазоне до (кривые 1, 2) и после (кривые 1*, 2*) НРНТ (а) и ЛРНТ (b) отжигов; номера спектров соответствуют областям измерений, показанным на рисунке 1

На рисунке 3 показаны типичные ИК спектры поглощения до и после отжига. До отжига октаэдрические сектора обеих пластин (кривые 1) содержали примесь азота преимущественно в С-форме в количестве 150-145 ppm.

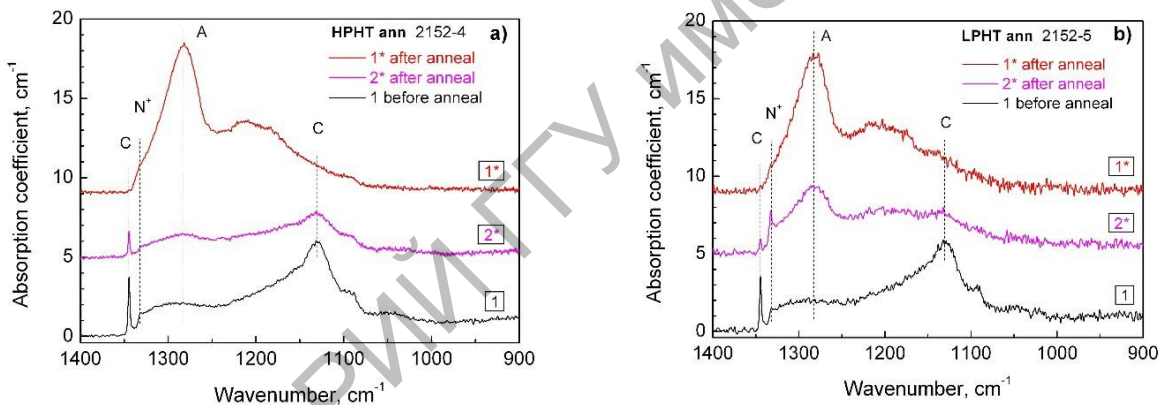


Рисунок 3 – Спектры поглощения в ИК диапазоне до (кривые 1) и после (кривые 1*, 2*) НРНТ (а) и ЛРНТ (b) отжигов; номера спектров соответствуют областям измерений, показанным на рисунке 1

Доля агрегированного в А-форму азота составляла около 1-2%. После отжига примесь азота в октаэдрических секторах (кривые 1*) обеих пластин находилась преимущественно в А-форме. Степень агрегации азота в кубических секторах после отжига значительно ниже, чем в октаэдрических. Одинаковая трансформация спектров поглощения в результате НРНТ и ЛРНТ отжигов свидетельствует об приблизительно одинаковых процессах агрегации азота из С- в А-форму в обоих случаях. Меньшая степень агрегации азота в кубических секторах согласуется с визуально наблюдаемым остаточным желтым

цветом этих областей и связана с отсутствием никеля в кубических секторах роста, который ускоряет процесс агрегации [3].

На рисунке 4 приведены спектры КЛ из октаэдрических секторов роста до и после отжига пластин. Спектры КЛ обеих пластин до отжига имели одинаковый вид, характерный для выращенных из никельсодержащих расплавов синтетических алмазов Ib типа [3]. Основное излучение было связано с примесью Ni: центр 484 нм и дуплет при 884 нм. Оба центра имеют простую атомную структуру и, согласно [3], содержат один атом Ni.

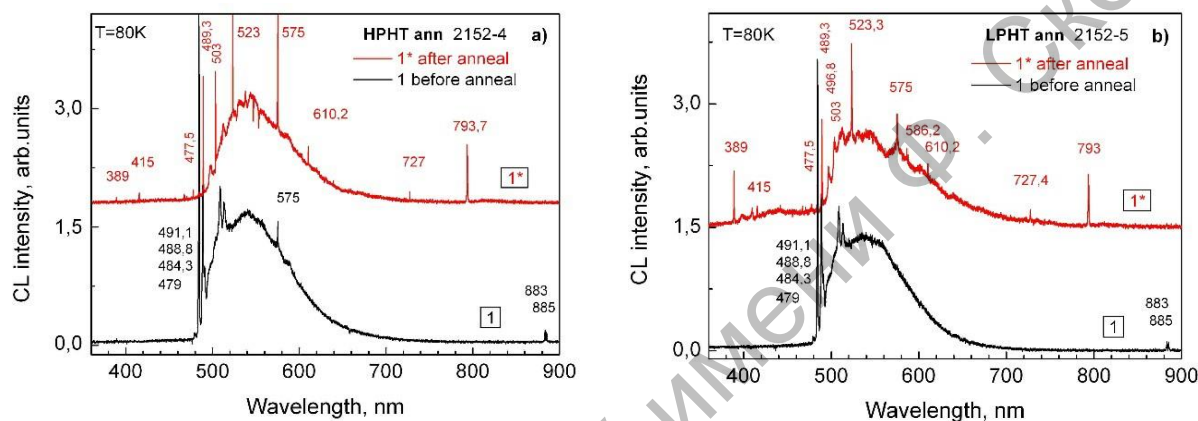


Рисунок 4 – Спектры КЛ из октаэдрических секторов роста до (кривые 1) и после (кривые 1*) НРНТ (а) и ЛРНТ (б) отжигов; номера спектров соответствуют областям измерений, показанным на рисунке 1

После НРНТ и ЛРНТ отжигов спектры КЛ трансформировались приблизительно одинаково в обоих случаях. Центры 484 и 884 нм с простой атомной структурой отождились, появился центр 389 нм, связанный с междоузельными атомами азота, и центры 575, 503 и 415 нм, в состав которых, наряду с вакансией, входят один, два и три атома азота, соответственно [3]. Появились никельсодержащие центры 477.5, 489.3, 496.8, 523.3, 727.4, 793 нм, в которых, наряду с никелем, содержатся А-агрегаты азота [3]. Появление этих центров в спектрах КЛ является следствием агрегации азота как при НРНТ, так и при ЛРНТ отжиге. Регистрация центра 415 нм свидетельствует об образовании В-дефектов с более глубокой, чем А-форма, агрегацией азота. Спектры ФЛ (рисунки не приведены) из близко расположенных областей кристалла, независимо от вида отжига (НРНТ или ЛРНТ), также имели практически одинаковый вид. Октаэдрические сектора, захватывающие больше примесей при росте кристалла, отличались от кубических большим количеством и разнообразием центров ФЛ. После обоих видов отжига спектры ФЛ из кубических секторов роста

содержали азот-вакансионные центры с линиями 415, 503, 575 и 637 нм и никельсодержащие центры с линиями 477.5, 484, 489 и 523 нм. В октаэдрических секторах роста доминировало излучение с линиями 415, 417.2, 477.5, 489, 496.3, 496.7, 523, 575, 639.2, 727.3, 746.9, 793.5, дуплет 883-885 нм. Атомная структура указанных центров приведена в [3].

Существенная разница между отжигом НРНТ и ЛРНТ заключалась в большей ширине линии ФЛ в последнем случае. Линии от вакансионных центров 415, 496.3, 503, 575, 638, 429, 793.5 нм уширились в 1,3-2 раза. Следует отметить, что ширина линии 1332 см^{-1} КРС, отражающая структурное совершенство кристаллической решетки алмаза, не изменилась после ЛРНТ отжига и составляла около 1.80 см^{-1} . Поэтому уширение линий ФЛ не может быть отнесено к изменению всей кристаллической решетки алмаза после ЛРНТ отжига, а связано, по-видимому, с процессами дефектнопримесной перестройки в локальном окружении некоторых центров. Такими процессами могут быть зарождение графитовой фазы или скопление водорода в окрестности точечных вакансионных дефектов при ЛРНТ отжиге.

Заключение

Поведение основных дефектов, связанных с азотом и никелем, в синтетическом алмазе Ib типа при температурах отжига около $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ существенно не зависит от давления. Основное различие между НРНТ и ЛРНТ отжигами состоит в структурной целостности отожженных алмазов и их графитизации. Уширение некоторых линий ФЛ после ЛРНТ отжига, по-видимому, связано с процессами дефектно-примесной перестройки в локальном окружении соответствующих центров ФЛ.

Литература

1. ООО «АдамасИнвест» [Электронный ресурс] / Официальный сайт ООО «АдамасИнвест». – Режим доступа: <http://www.adamas.by> – Дата доступа: 09.10.2018.
2. MEO Engineering Company, Inc. [Electronic resource] / Official site of MEO Engineering Company, Inc. – Mode of access: http://www.freudlabs.com/high_t_equipment. – Date of access: 09.10.2018.
3. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamonds: A Data Handbook.
–
Springer Science & Business Media, 2001.