

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОТОЖЖЕННЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И БЕЗ ДАВЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ Ib ТИПА

¹Казючиц Н.М.*, ¹Русецкий М.С., ¹Казючиц В.Н., ¹Королик О.В., ²Зайцев А.М.

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск,

²The College of Staten Island / CUNY, 2800 Victory Blvd., Staten Island, NY 10312, USA

* *Kazuchits@bsu.by*

Высокотемпературный отжиг алмазов проводят, как правило, под давлением, обеспечивающим термодинамическую стабильность алмазной фазы (НРНТ отжиг). Однако его техническая реализация требует сложного, дорогостоящего оборудования. Стремление устранить технические проблемы НРНТ отжига стимулирует разработку методов отжига алмазов без давления (ЛРНТ отжиг). При ЛРНТ отжиге принимаются меры для минимизации графитизации – отжиг в вакууме или в атмосфере водорода. Ниже приведены результаты сравнения трансформации дефектов в идентичных образцах синтетического алмаза, подвергнутых НРНТ и ЛРНТ отжигам в одинаковом температурно-временном режиме.

Для исследований были использованы две соседние пластины, вырезанные вдоль плоскости (100) из центральной части монокристалла алмаза Ib типа, синтезированного в АдамасИнвест. После механической полировки толщина пластин составляла около 500 мкм. Одна пластина была отожжена в аппарате БАРС при давлении 5.2 ГПа и температуре 1870 °С в течение 4 часов (НРНТ отжиг), другая – в графитовой печи НТТ-G10 [1] при той же температуре в атмосфере водорода в течение 3.5 часов (ЛРНТ отжиг). После отжига обе пластины химически травились в растворе дихромата калия в серной кислоте.

Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции (КРС/ФЛ) регистрировали с помощью конфокального микрорамановского спектрометра Nanofinder High End (LOTIS ТП, Беларусь-Япония). Для возбуждения КРС/ФЛ использовали твердотельные лазеры с длиной волны 355 и 473 нм, мощностью 4 и 8 мВт, соответственно. Излучение лазеров фокусировали на поверхность образца в пятно диаметром около 1 мкм. Регистрацию спектров проводили по схеме обратного рассеяния охлаждаемой до минус 60 °С кремниевой ПЗС-матрицей в диапазоне рамановских сдвигов частоты 50 –7200 см⁻¹. Использование дифракционных решеток с числом 600 и 75 (решетка Эшелле) штрихов на мм обеспечивало спектральное разрешение 3 и 0.25 см⁻¹, соответственно. Образцы находились в вакууме 3·10⁻⁶ мбар при температуре 80 К.

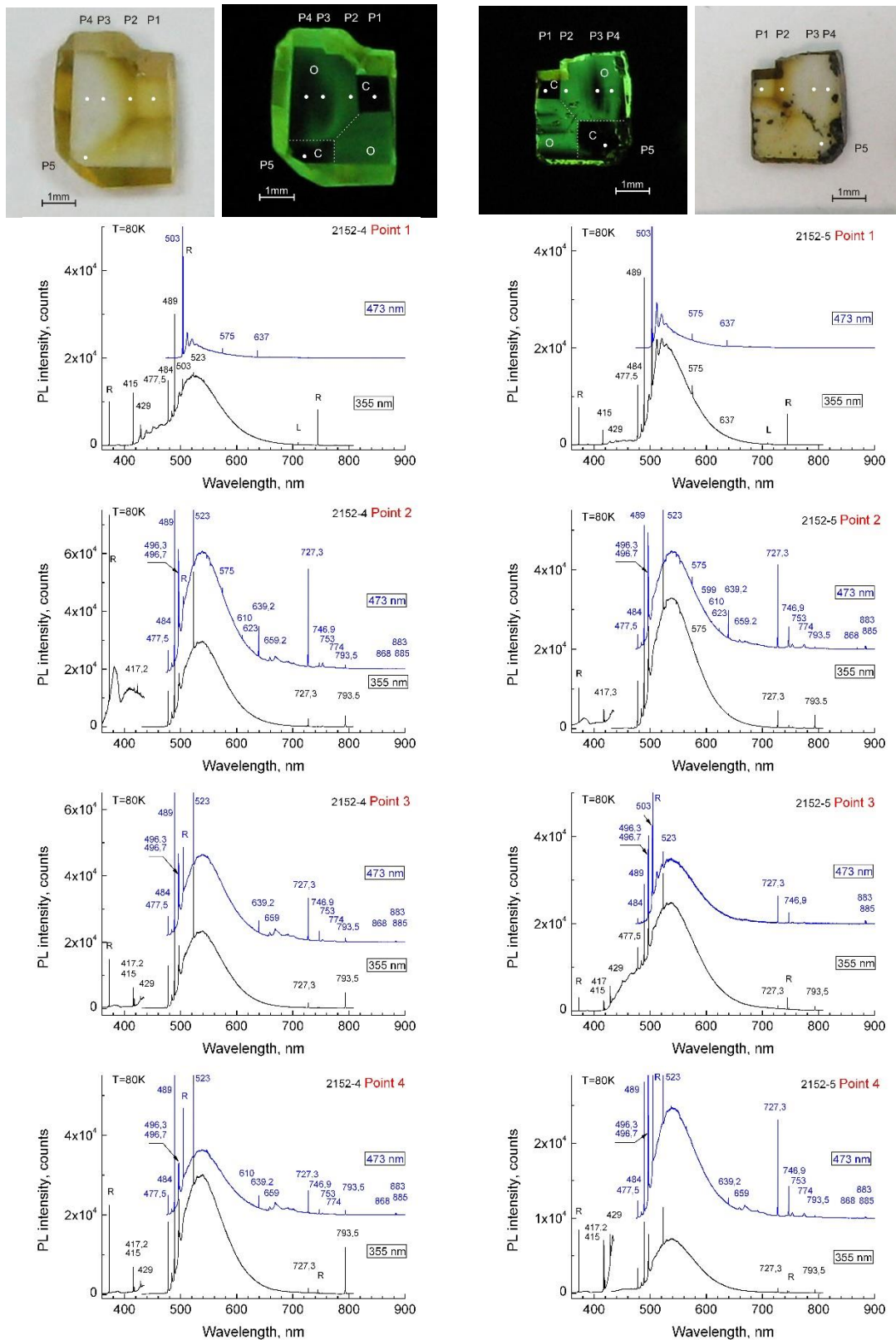
Фотографии исследованных пластин 2152-4 и 2152-5 после НРНТ и ЛРНТ отжигов, соответственно, показаны в таблице 1. Фотографирование проводилось на белом фоне при дневном освещении и на черном нелюминесцентном фоне при освещении излучением лазера с длиной волны 337 нм. В последнем случае получены ФЛ изображения с хорошо различимыми кубическими (обозначенные «с») и октаэдрическими (обозначенные «о») секторами роста. После НРНТ отжига никаких серьезных повреждений не произошло: поверхность пластины стала слегка матовой, но без следов графитизации. ЛРНТ отжиг оказался более разрушительным: откололись кусочки пластины вдоль её периметра, видны следы графитизации, особенно существенной на границах секторов и на плоскостях (111).

До отжига октаэдрические сектора пластин были желтого цвета, кубические – светло-желтого. После НРНТ и ЛРНТ отжигов цвет кубических секторов практически не изменился. Цвет октаэдрических секторов стал светло-желтым или почти бесцветным. Зелёная ФЛ распространилась по всем октаэдрическим секторам роста. Распределение интенсивности ФЛ неоднородно и отражает распределение никеля, захваченного во время роста кристалла.

Таблица 1. Фотографии и спектры ФЛ алмазных пластин после отжига. Кубические и октаэдрические сектора обозначены символами «с» и «о», соответственно, границы секторов показаны белыми штриховыми линиями, области возбуждения ФЛ – белыми точками.

после **НРНТ** отжига (обр. 2152-4)

после **ЛРНТ** отжига (обр. 2152-5)



Никель меньше захватывается кубическими секторами роста и зеленая ФЛ в них отсутствует. Данные спектроскопии поглощения [2] позволили связать изменения цвета отожженных пластин с агрегацией азота, которая оказалась ускоренной в октаэдрических секторах роста, но приблизительно одинаковой, как при НРНТ, так и при ЛРНТ отжигах.

Спектры ФЛ в таблице 1 можно выделить в две группы: записанные при возбуждении (i) кубических (P1, P5) и (ii) октаэдрических (P2-P4) секторов роста. Октаэдрические сектора, захватывающие больше примесей при росте кристалла, отличаются от кубических большим количеством и разнообразием центров излучательной рекомбинации. Как видно из таблицы 1, независимо от вида отжига (НРНТ или ЛРНТ), спектры ФЛ из близко расположенных областей кристалла имеют практически одинаковый вид.

После обоих видов отжига спектры ФЛ кубических секторов роста содержат азот-вакансионные центры с бесфононными линиями 415, 503, 575 и 637 нм и никельсодержащие центры с бесфононными линиями 477.5, 484, 489 и 523 нм. В октаэдрических секторах роста доминирует 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]. В структуре центров ФЛ 415, 477.5, 489, 496.3, 503, 523, 793.5 содержится более одного атома азота, что является свидетельством агрегации азота как при НРНТ, так и при ЛРНТ отжигах.

Характерная для никельсодержащих октаэдрических секторов более высокая скорость агрегации азота, по-видимому, находит отражение в некоторых отличиях спектров ФЛ октаэдрических и кубических секторов роста. Например, в кубических секторах наблюдается НЗ центр (503 нм) и отсутствует центр Н4 (496.3 нм). В октаэдрических секторах, наоборот, везде наблюдается Н4 центр и отсутствует (за исключением точки P3 в ЛРНТ отожженном образце) центр НЗ. Наличие Н4 центра свидетельствует о более глубокой агрегации азота в октаэдрических никельсодержащих секторах, чем в обедненных никелем кубических секторах кристалла. Одновременная регистрация НЗ и Н4 центров в точке P3 октаэдрического сектора (где отсутствует зеленая ФЛ) является отражением незавершенного процесса трансформации центров НЗ в Н4 в области с пониженным содержанием никеля.

При одинаковой структуре спектров отожженных образцов, ширина линий ФЛ после НРНТ отжига не изменилась. После ЛРНТ отжига все линии ФЛ от азот-вакансионных центров (415, 503, 496.3, 575 и 637 нм) и линии 429, 793.5 нм уширились в 1,3-2 раза. Ширина линий остальных (никельсодержащих) центров увеличилась незначительно.

Рассматривая этот вопрос, следует отметить неодинаковое уширение линий ФЛ в пределах каждого образца, независимо от отжига. Например, в октаэдрическом секторе роста в окрестности границы секторов (точка P2) линии ФЛ всегда шире, чем на периферии этого сектора (точка P4). Это независимое от вида отжига уширение линий ФЛ, связанное, по-видимому, с количеством примесей азота и никеля в исследуемой области образца, учитывалось при сравнении характеристик линий излучательной рекомбинации.

Уширение линий ФЛ не может быть отнесено к изменению всей решетки алмаза после ЛРНТ отжига. Ведь ширина линии КРС при 1332 см^{-1} , отражающая степень совершенства кристаллической решетки алмаза, не изменилась после ЛРНТ отжига и составляла около 1.80 см^{-1} . Уширение некоторых линий ФЛ после ЛРНТ отжига, по-видимому, связано с процессами дефектно-примесной перестройки в локальном окружении соответствующих центров излучательной рекомбинации.

[1] http://www.freudlabs.com/high_t_equipment

[2] N.M. Kazuchits, M.S. Rusetsky, V.N. Kazuchits, V. Kumar and A.M. Zaitsev, Comparison of НРНТ and ЛРНТ annealing of Ib synthetic diamond. In print.

[3] A.M. Zaitsev, Optical Properties of Diamonds: A Data Handbook, Springer, Berlin, 2001.