

СОСТАВ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ПРИМЕСЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Impurity composition and crystal structure perfection of the synthetic diamonds have been investigated in the present study. The diamonds were grown on high pressure apparatus like "split sphere", using different systems of metal-dissolvents. Sectorial distribution of the impurity leads to a considerable inhomogeneity of the crystal optical characteristics and to the appearance of additional internal strains. For crystals, grown in system Ni-Fe-C, growth sector {111} contains 2,5 times as more nitrogen and several times as more Ni than the growth sector {100}. Crystals, grown in systems, which contain nitrogen and don't contain Ni, have higher degree of crystal perfection. For such crystals sectorial inhomogeneity is not revealed, and according to their optical characteristics they are close to the most perfect natural diamonds.

Значительный прогресс в технологии синтеза алмаза за последнее десятилетие позволил вплотную приблизиться к возможности выращивания крупных монокристаллов приборного качества [1,2]. В перспективе освоение промышленного синтеза таких кристаллов позволит решить проблему дефицита природного алмазного сырья для оптики и электроники. Вместе с тем для достижения этого необходимо решить ряд задач и прежде всего научиться получать высококачественные кристаллы с контролируемым примесным составом и равномерным распределением легирующих и фоновых примесей.

В настоящее время единственным способом, позволяющим выращивать крупные кристаллы алмаза, является метод температурного градиента [3,4], при котором рост кристалла осуществляется в условиях термодинамической стабильности алмаза ($P = 5,2 \div 6,0$ ГПа, $t = 1400 \div 1600$ °С) путем постепенной перекристаллизации углерода источника, растворенного в расплавленном металле, на алмазную затравку. Движущей силой массопереноса углерода является перепад температур, создаваемый между источником и затравкой. В качестве растворителей углерода используются, как правило, металлы группы железа.

Для реализации метода температурного градиента необходима специальная аппаратура, позволяющая создавать и поддерживать в течение нескольких суток высокую температуру и давление. Наибольшее распространение получили аппараты высокого давления (АВД) типа "бэлт", созданные на базе мощных гидравлических прессов [5], и беспрессовые аппараты типа «разрезная сфера» (БАРС) [6]. Структура и примесный состав монокристаллов синтетического алмаза, выращенных с использованием АВД типа «бэлт», изучены достаточно подробно [7–10]. Значительно меньше изучены характеристики кристаллов, выращенных по БАРС-технологии, хотя оптические [11] и геммологические [12] исследования показали, что наряду с общими для всех синтетических алмазов свойствами данные образцы имеют ряд существенных отличий.

В настоящей работе были проведены исследования примесного состава и совершенства кристаллической структуры синтетических алмазов, выращенных на АВД типа «разрезная сфера» с использованием различных систем металлов-растворителей.

Материал и методика

Объектами изучения являлись два монокристалла синтетического алмаза массой 0,7–0,8 карата, выращенные по БАРС-технологии с использованием

различных металлов-растворителей. Синтез кристаллов проводился на научно-производственном предприятии «Адамас». Калибровка АВД по давлению производилась в холодном виде по фазовым переходам в халькогенидных материалах. Температура в реакционной зоне контролировалась термопарой ТПП, спай которой располагался вблизи источника углерода. При определении абсолютных значений температуры вводилась поправка на давление [13].

Кристалл №1 был выращен в системе Ni-Fe-C при $P=5,4$ ГПа и $T=1450^\circ\text{C}$. Затравка была ориентирована по плоскости {111}. Кристалл имел форму кубооктаэдра, усеченного по оси симметрии L_3 , с второстепенными гранями {110} и {113}. В объеме кристалла отсутствовали видимые невооруженным глазом включения. Кристалл №2 был выращен в системе Fe-Al-C при $P=5,5$ ГПа и $T=1500^\circ\text{C}$. Алюминий в данном случае вводился как геттерирующая добавка для связывания азота [4]. Затравка была ориентирована по плоскости {001}. Кристалл имел форму кубооктаэдра, усеченного по оси симметрии L_4 , с второстепенными гранями {110} и {113}. В призатраваочной области в нижней части кристалла наблюдались два крупных (размером до 1 мм) и несколько мелких включений металла-растворителя. Для оптических исследований из кристаллов были вырезаны плоскопараллельные пластины толщиной $1\div 2$ мм (в дальнейшем пластины №1 и №2). При механической обработке (полировка) пластина №2 раскололась на две части.

Неоднородности внутреннего строения кристаллов алмаза, связанные с неравномерным распределением примесей, включениями и другими вызывающими объемные напряжения макродфектами, исследовались путем анализа в пластинах двулучепреломления [14], который проводился с помощью сопряженной с компьютером камеры, что позволило получать и обрабатывать изображения пластин с поляризационного микроскопа Р-113. Спектры пропускания в спектральном диапазоне $325\div 999$ нм зарегистрированы однолучевым спектрофотометром PV1251a фирмы Solar. Погрешность установки длины волны составляла ± 2 нм. Спектр пропускания образца №2 в области $200\text{--}800$ получен с помощью двухлучевого спектрофотометра Specord M40. Пространственная селекция поверхности образцов осуществлялась путем ограничения светового пучка диафрагмой с диаметром отверстия $0,5$ мм.

Спектры комбинационного рассеяния (далее КР) зарегистрированы при комнатной температуре с помощью спектрометра модели 1403 фирмы Spex. Регистрация спектров осуществлялась по схеме обратного рассеяния, спектральная полуширина щелей спектрометра составляла $0,3$ cm^{-1} . Возбуждение производилось излучением Ag^+ -лазера с длиной волны 488 нм и $514,5$ нм. Мощность излучения на образце составляла $0,3\div 0,4$ Вт, а диаметр возбуждающего пучка составлял ~ 10 мкм. Погрешность воспроизводимости спектрометра по частоте в использованном спектральном диапазоне определялась путем анализа серии из 30 спектров, полученных из одной и той же области кристалла алмаза. Среднеквадратичные ошибки определения положения максимумов и полуширины составили $0,1$ cm^{-1} и $0,02$ cm^{-1} соответственно.

Результаты и их обсуждение

Практически все дефекты кристаллической решетки алмаза, оказывающие существенное влияние на его свойства, проявляются в поглощении света в УФ- и видимом диапазонах спектра [15]. На рис.1 приведены харак-



терные картины двулучепреломления. Для пластины №1 в секторах роста {111} наблюдается практически полное поглощение света в синие-фиолетовой области спектра. Избыточные внутренние напряжения также локализованы в этих секторах. Секторы роста {100}, напротив, обладают достаточно высокой прозрачностью и низким уровнем внутренних напряжений. Подобная неоднородность оптических характеристик кристалла, по-видимому, связана с неравномерным захватом атомов примеси различными секторами роста. Примесный состав основных секторов роста кристалла №1 был исследован путем анализа спектров пропускания в УФ- и видимом диапазонах (рис.2). Для обоих секторов роста характерно наличие сильного поглощения в коротковолновой части спектра ($\lambda < 550$ нм). Для сектора роста {111} полное поглощение наблюдается при $\lambda < 420$ нм, а для сектора роста {100} – при $\lambda < 350$ нм (рис. 2а). В длинноволновой части спектра для сектора роста {100} поглощение света отсутствует. Для сектора роста {111} наблюдается монотонное уменьшение пропускания при приближении к ближней ИК-области, на фоне этого уменьшения заметны слабые широкие полосы с максимумами вблизи 650 и 850 нм (рис. 2б).

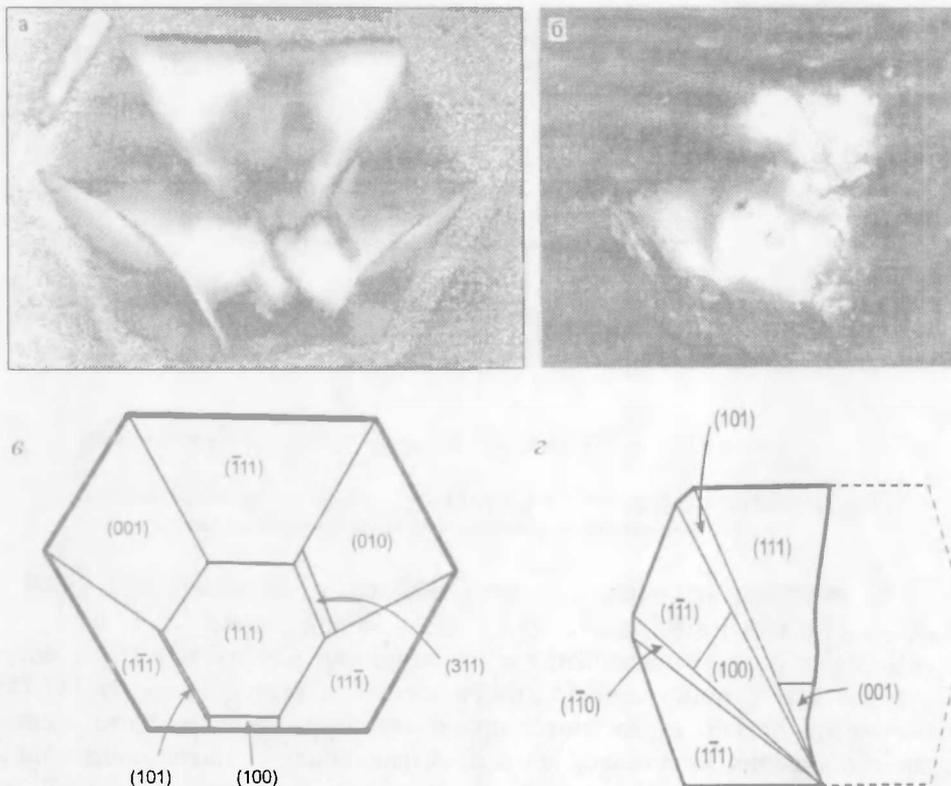


Рис. 1. Фотография пластины №1 в скрещенных поляризаторах (а); схема секториального строения пластины №1(б); фотография пластины №2 в скрещенных поляризаторах (в); схема секториального строения пластины №2 (г)

Поглощение на длинах волн $\lambda < 550$ нм связано с присутствием в решетке алмаза одиночных атомов азота в замещающем положении (С-дефект) [15]. Смещение в секторе роста {100} края примесного поглощения в коротковолновую область говорит о меньшем содержании С-дефектов в этом сек-

торе. Абсолютная концентрация С-дефектов может быть оценена по поглощению на длине волны $\lambda = 477$ нм [15]. Между коэффициентом поглощения (α_{477}) и концентрацией С-дефектов (N_C) существует следующая зависимость:

$$N_C = 2,8 \cdot 10^{18} \alpha_{477} \quad (1)$$

(размерность $N_C - \text{см}^{-3}$; $\alpha_{477} - \text{см}^{-1}$).

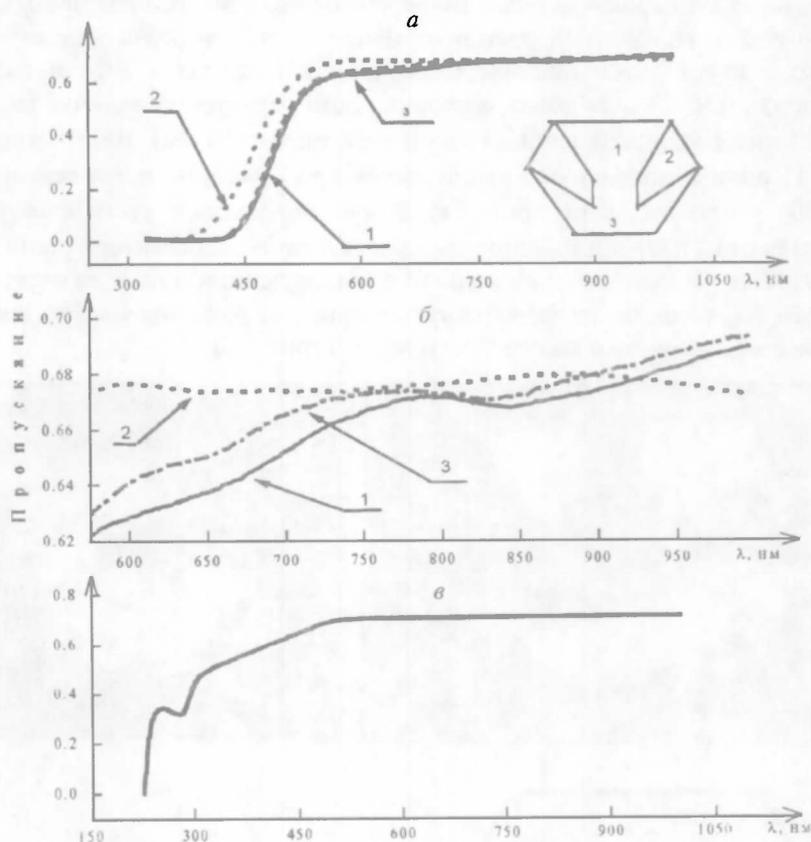


Рис 2. Спектры пропускания: а, б – образец №1 (номера спектров соответствуют отмеченным на пластине секторам); в – образец №2

Для кристалла №1 концентрация С-дефекта в секторах роста $\{100\}$ и $\{111\}$ составляет $1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $3,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Широкие полосы поглощения с максимумами 650 нм и 850 нм могут быть связаны с присутствием атомов никеля в решетке алмаза [17,18]. Обычно эти полосы проявляются при температуре жидкого азота в спектрах поглощения кристаллов алмаза, выращенных в никельсодержащих системах. Зарегистрированные при комнатной температуре полосы 650 нм и 850 нм свидетельствуют об относительно высокой концентрации примеси никеля в секторе роста $\{111\}$. Монотонное возрастание поглощения при переходе к ближнему ИК-диапазону, наблюдаемое для сектора роста $\{111\}$, по-видимому, обусловлено проявлением разорванных связей на дислокациях [19].

Образец №2 практически прозрачен в сине-фиолетовой области спектра. Секториальное строение не проявляется и в картинах двулучепреломления. Наблюдаемые избыточные внутренние напряжения связаны с включениями

металла-растворителя. Спектр пропускания в УФ- и видимом диапазонах для образца №2 приведен на рис. 2в. Отчетливо виден край истинно фундаментального поглощения алмаза в области 225 нм, что говорит о высокой степени структурного совершенства кристалла. Наряду с этим наблюдается полоса поглощения с максимумом в области 275 нм, связанная с наличием в решетке алмаза С-дефектов [15]. Иные полосы поглощения в УФ- и видимом диапазоне отсутствуют. По интенсивности поглощения на длине волны $\lambda=275$ нм можно определить общую концентрацию азота в исследованном кристалле с использованием выражения [15]:

$$N_C = 1 \cdot 10^{17} \alpha_{275} \quad (2)$$

(размерность N_C – см^{-3} ; α_{275} – см^{-1} [20]).

Для кристалла №2 концентрация азота составляет $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. По своим оптическим характеристикам этот кристалл близок к наиболее чистым природным кристаллам типа Па (согласно общепринятой классификации [15]).

В спектрах КР кристаллов кубической сингонии с пространственной группой симметрии O_h^7 , к которым относится алмаз, разрешенным является колебание, соответствующее волновому числу $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$, а также обертоны и составные колебания с участием других фононов [16]. Спектр КР первого порядка кристаллов алмаза состоит из одной узкой линии с волновым числом 1332 см^{-1} . Примеси, включения, внутренние напряжения в кристалле, присутствие разупорядоченных или сегрегированных фаз приводят к размыванию и сдвигу рамановской линии, появлению дополнительных широких полос в спектре, полуширина линии 1332 см^{-1} (FWHM-фактор) служит критерием чистоты и качества алмаза.

Спектры КР для каждого из исследованных образцов регистрировались в нескольких точках. Для пластины №1 отдельно рассматривались секторы роста {100} и {111}. Во всех экспериментах в спектрах КР первого порядка наблюдалась узкая линия с волновым числом $1332 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$. Заметного различия в положении максимума рамановской линии для различных секторов роста в образце №1 и между образцами №1 и 2 обнаружено не было. Вместе с тем было отмечено увеличение полуширины линии 1332 см^{-1} с ростом концентрации примесей в исследуемой области (рис. 3а). Наименьший FWHM-фактор $1,69 \text{ см}^{-1}$ был зафиксирован для кристалла №2, что близко к значению $1,65 \text{ см}^{-1}$, определенному в [16] для наиболее совершенного природного алмаза типа Пб. Незначительное уширение рамановской линии, по видимому, связано с наличием включений металла-растворителя. Наибольший FWHM-фактор, равный $2,04 \text{ см}^{-1}$, был зафиксирован в секторах роста {111} кристалла №1, которые содержат более высокие концентрации примесей.

Известно, что увеличение полуширины рамановской линии пропорционально упругой деформации кристаллической решетки [21]. При легировании кристаллов деформация возникает вследствие различия в ковалентных радиусах атомов матрицы и примеси [21] и может быть определена из соотношения:

$$\epsilon = [1 + f(\Gamma^3 - 1)]^{1/3} - 1, \quad (3)$$

где f – атомная доля примеси, Γ – отношение ковалентных радиусов атомов растворенной примеси и углерода. В случае атомов азота, расположенных в узлах решетки алмаза (С-дефект), Γ составляет 0,922. Для сектора роста {100} кристалла №1 в поглощении света проявляется только примесь азота. Уширение рамановской линии в этой области по сравнению с природным

алмазом типа Пб составляет $0,11 \text{ см}^{-1}$. Если считать, что это уширение вызвано примесью азота, то для сектора роста $\{111\}$ кристалла №1 наличие С-дефектов должно приводить к значению FWHM-фактора, равному $1,92 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3б). Более высокое значение FWHM-фактора, определенное для этой области, по нашему мнению, связано с присутствием в секторах роста $\{111\}$ кристалла №1 примеси никеля. Если предположить, что все атомы никеля в решетке алмаза находятся в замещающем положении, с использованием уравнения (3) можно определить концентрацию этой примеси. Проведенные оценки показывают, что с учетом частичной компенсации внутренних напряжений, создаваемых атомами азота и никеля (Γ в случае никеля составляет 1,61), FWHM-фактор, равный $2,04 \text{ см}^{-1}$, соответствует концентрации никеля $\sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это достаточно разумное значение, которое коррелирует с данными в [22].

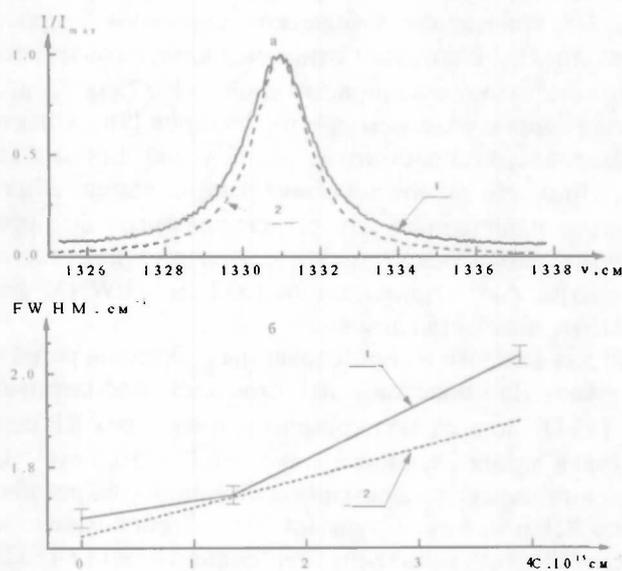


Рис 3. Спектры комбинационного рассеяния – а образца №1 для секторов роста: $\{111\}$ – 1; $\{001\}$ – 2. Значения FWHM-фактора – б для различных секторов кристаллов: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетные значения, полученные из соотношения (3) в предположении, что уширение рамановской линии вызвано только примесью азота

Сравнение полученных нами результатов исследований с приведенными в [7–10] показывает, что исследованные кристаллы синтетического алмаза, выращенные с использованием БАРС-технологии, по примесному составу и характеру распределения примеси близки к кристаллам, получаемым в лабораториях фирмы «De Beers» с использованием АД типа «бэлт». Следует, однако, отметить менее сложное секториальное строение исследованных кристаллов по сравнению с описанными в [8,9].

* * *

На основании проведенных исследований кристаллов синтетического алмаза, выращенных на АД типа «разрезная сфера» с использованием различных систем металлов-растворителей, можно сделать следующие выводы.

1. Для кристаллов, выращенных в системе Ni-Fe-C, наблюдается значительная секториальная неоднородность распределения примеси. Сектор роста {111} содержит в 2,5 раза больше азота и в несколько раз больше никеля, чем сектор роста {100}. Концентрация азота в секторе роста {111} достигает $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а содержание никеля оценивается на уровне 10^{19} см^{-3} . Секториальное распределение примеси приводит к существенной неоднородности оптических характеристик кристалла и возникновению избыточных внутренних напряжений.

2. Кристаллы, выращенные в системах, содержащих геттеры азота и не содержащих никель, имеют более высокую степень кристаллического совершенства. Секториальная неоднородность для них не проявляется. По своим оптическим характеристикам (прозрачность в УФ- и видимом диапазонах спектра, полуширина рамановской линии) эти кристаллы близки к наиболее совершенным природным алмазам.

Работа выполнена частично за счет средств Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь в рамках проекта Ф99-174.

1. Shuji Y. // J.Soc.Mater.Sci.Jap. 1993. Vol.42. N176. P.588.
2. Sumiya H., Satoh S. // Diam.Rel.Mater. 1996. N5. P.1359.
3. Strong H.M., Hanneman R.E. // J.Chem. Phys. 1967. Vol.46. N9. P.3668.
4. Strong H.M., Chrenko R.M. // J.Phys.Chem. 1971. Vol.75. N12. P.3668.
5. Hall H.T. // Rev.Sci.Instr. 1960. Vol.31. N2. P.125.
6. Пальянов Ю.Н., Малиновский И.Ю., Борздов Ю.М. и др. // ДАН СССР. 1990. Т.315. №5. С.1221.
7. Frank F.C., Lang A.R., Evans D.J.F. et.al. // J.Cryst.Growth. 1990. Vol.100. P.354.
8. Burns R.C., Cvetkovic V., Dodge C.N. et.al. // J.Cryst.Growth. 1990. Vol.101. P.257.
9. Wierzchowski W., Moore M., Makepeace A.P.W. et.al. // J.Cryst.Growth. 1991. Vol.114. P.209.
10. Sumiya H., Toda N., Nishibayashi Y. et.al. // J.Cryst.Growth. 1997. Vol.178. P.185.
11. Анцыгин В.Д., Борздов Ю.М., Гусев В.А. и др. // Автометрия. 1995. №5. С.10.
12. Shigley J.E., Fritsch E., Koivula J.I. et.al. // Gems and Gemology. 1993. Vol.29. N1. P.228.
13. Hanneman R.E., Strong H.M. // J.Appl.Phys. 1965. Vol.36. P.523.
14. Варшавский А.С. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. М., 1968.
15. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М., 1984.
16. Solin S.A., Ramdas A.E. // Phys.Rev. 1970. Vol.B1. N1. P.1687.
17. Lawson S.C., Kanda H. // Diam.Rel.Mater. 1993. N.2. P.130.
18. Lawson S.C., Kanda H., Sekita M. // Phil.Mag.B. 1993. Vol.68. N1. P.39.
19. Природные алмазы России /Под ред. В.Б.Кваскова. М., 1997.
20. Chrenko R.M., Strong H.M., Tuft R.E. // Phil.Mag. 1971. Vol.23. P.313.
21. Carruthers J.R., Hoffman R.B., Ashner J.D. // J.Appl.Phys. 1963. Vol.34. P.3389.
22. Самойлович М.И., Безруков Г.Н., Бутузов В.П. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т.14. Вып.10. С.325.

Поступила в редакцию 21.03.2000.

