

УДК 666.233 : 535.34

В. Д. Анцыгин, Ю. М. Борздов, В. А. Гусев, И. Н. Куприянов,
Ю. Н. Пальянов, А. Г. Сокол, А. Ф. Хохряков

(Новосибирск)

**ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КРУПНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ,
ВЫРАЩЕННЫХ НА АППАРАТЕ ТИПА «РАЗРЕЗНАЯ СФЕРА»**

Исследовано влияние различных технологических условий на оптические свойства крупных синтетических алмазов, полученных на аппарате типа «разрезная сфера». Установлено, что повышение температуры и понижение скорости роста кристаллов оказываются аналогичными воздействию высокотемпературного отжига. Отмечено различие механизмов формирования оптических центров в процессе роста и в процессе отжига.

Введение. В течение последних лет наблюдается значительный прогресс в области получения и исследования крупных синтетических алмазов оптического качества. Современный уровень развития техники и технологии высоких давлений позволяет получать кристаллы алмаза весом более 10 карат [1, 2]. Успехи, достигнутые на пути контролируемого роста кристаллов с заданными характеристиками, создают реальные предпосылки для широкомасштабного использования синтетического алмаза в высокотехнологических областях науки и техники.

Единственным способом, позволяющим выращивать крупные кристаллы алмаза, является метод температурного градиента. Движущей силой кристаллизации здесь является перепад концентраций растворенного в металле углерода, обусловленный температурным градиентом. В качестве растворителей-катализаторов обычно используются расплавы переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn и др.), а также их сплавы. Различная скорость массопереноса углерода и соответственно скорость роста кристаллов задаются путем изменения температурного градиента. Типичные условия при реализации данного метода составляют: температура 1400—1500 °С, давление 5,0—6,5 ГПа.

За рубежом метод температурного градиента для выращивания кристаллов алмаза реализован в начале 70-х годов на аппаратах высокого давления типа Belt, созданных на базе мощных гидравлических прессов [3, 4].

В России первые крупные кристаллы алмаза массой 0,5—1,5 карат получены в 1990 г. на оригинальной беспрессовой аппаратуре высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) [5]. Результаты детальных геммологических исследований этих кристаллов приведены в [6], где показано, что наряду с общими для всех синтетических алмазов свойствами данные образцы обладают рядом существенных отличий от кристаллов, полученных на аппаратах Belt.

Несмотря на большое количество работ по исследованию оптических свойств синтетических алмазов, полученных в различных системах, сведения о роли таких параметров, как скорость и температура роста, только начинают появляться в печати [7, 8].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния различных условий роста на оптические свойства кристаллов синтетического алмаза, полученных на аппарате типа «разрезная сфера».

Основной примесью в алмазе является азот, который определяет большинство оптических свойств, а также оказывает существенное влияние на тепло- и электрофизические свойства. Подавляющее большинство природных алмазов содержит азот в форме пары атомов в соседних позициях замещения (дефект *A*). В синтетических алмазах преобладающей формой азотных центров являются одиночные атомы замещения (дефект *C*). Каждый из этих дефектов имеет характерный отличительный спектр поглощения в примесной однофононной области алмаза ($800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$). В соответствии с принятой физической классификацией алмазов кристаллы с примесью азота в форме *C*-центров относятся к типу *Ib*, а в форме *A*-центров — к типу *IaA*. Для изменения состояния примесного азота, в частности для создания в синтетических алмазах дефектов *A*, обычно используется термообработка кристаллов в условиях термодинамической стабильности алмаза [9].

В данной работе показано, что ростовые условия оказывают определяющее влияние на состояние примесного азота и при соответствующем выборе температуры и/или скорости роста могут быть получены кристаллы синтетического алмаза как чистого *Ib*, так и практически чистого *IaA* типа.

Как известно, использование никельсодержащих ростовых систем приводит к образованию в кристаллах синтетического алмаза оптических центров с бесфононными линиями 884,9 (1,4); 658,2 (1,883); 494 (2,51); 484 (2,56) и 400 нм (3,1 эВ), которые обусловлены вхождением никеля в решетку алмаза [10]. Результаты работ [11, 12] показывают, что примесный никель оказывает существенное влияние на теплофизические и электронные свойства кристаллов, выращенных в системе Fe—Ni—C.

В настоящей работе установлено, что температура роста и скорость массопереноса углерода являются определяющими факторами при формировании различных никельсодержащих дефектов в процессе роста синтетических алмазов.

Методика эксперимента. Все исследованные кристаллы были выращены методом температурного градиента на аппарате типа «разрезная сфера». В качестве растворителя-катализатора использовался сплав Fe—Ni. Затравочные кристаллы были ориентированы по плоскости (111). Полученные алмазы имеют форму уплощенного октаэдра и массу 0,6—1,7 карат. Для проведения измерений были приготовлены образцы в виде плоскопараллельных пластинок площадью $\sim 20\text{ мм}^2$ и толщиной 1,7—1,9 мм.

Исследование влияния скорости роста на оптические свойства проведено на серии из пяти образцов, выращенных при температуре $1500 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 6,0 ГПа со скоростями 5,5; 3,5; 2,2; 1,45 и 0,8 мг/ч.

Для определения влияния температуры роста изучены кристаллы, выращенные при температурах $1400 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$, $1500 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ и $1750 \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью 3—3,5 мг/ч, которые в дальнейшем будут называться низко-, средне- и высокотемпературными соответственно.

Измерение спектров поглощения в примесной однофононной области алмаза ($800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$) проводилось с помощью спектрофотометра ИКС-29. Для определения концентраций азотных центров использовалось разложение спектра на две компоненты (по известным формам полос поглощения *A*- и *C*-центров) и соотношения, полученные в [13, 14]. Спектры поглощения в видимой области измерялись при температуре 80 К с помощью спектрофотометра "Shimadzu UV-3100" с приставкой для малых образцов.

Вследствие неоднородности распределения дефектов по кристаллу для сравнения различных образцов спектры поглощения измерялись в центральных областях кристаллов.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены спектры ИК-поглощения кристаллов, выращенных с близкими скоростями при различных температурах. Трансформация формы спектров указывает на то, что при увеличении температуры роста доля дефектов *C* уменьшается, а дефектов *A* — возрастает. Причем изменение температуры от 1400 до 1750 $^\circ\text{C}$ приводит к почти 100 %-ной трансформации азотных центров из *C*-формы в *A*-форму.

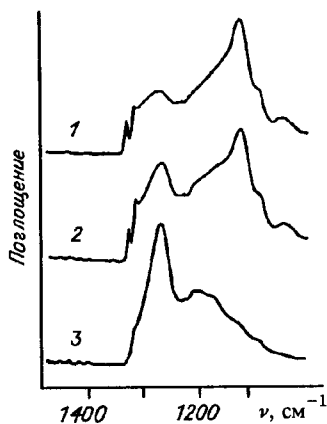


Рис. 1. Спектры поглощения в однофононной области кристаллов, выращенных с близкими скоростями при температурах (°C):

1 — 1400, 2 — 1500, 3 — 1750

Кроме того, наблюдается слабый рост общего содержания азота (160, 194 и 232 ppm для спектров 1—3 соответственно).

На рис. 2 представлены графики зависимостей концентрации A (N_A)- и C (N_C)-дефектов и суммарного содержания азота (N_{tot}) от скорости роста (v). Видно, что кристаллы, выращенные в широком диапазоне скоростей в условиях средней температуры (1500 °C), имеют общее содержание азота ~200 ppm, слабо понижающееся

при повышении скорости роста. Степень же его перераспределения по A - и C -дефектам обнаруживает сильную зависимость от скорости роста. Так, при $v = 0,8$ мг/ч весь азот находится преимущественно в форме A -центров, а при $v = 5,5$ мг/ч — в форме C -центров.

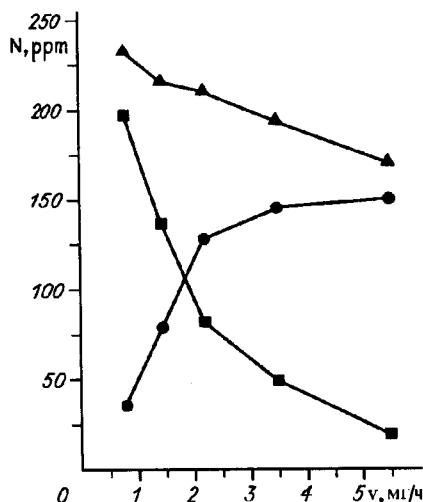
Общепринятое представление о механизме формирования дефектов A в процессе роста алмаза в настоящее время отсутствует. Так, с одной стороны, существует мнение [15], что исходной формой вхождения примесного азота в структуру алмаза является твердый раствор замещения, т. е. одиночные атомы, из которых под влиянием различных тепловых воздействий формируются разнообразные примесные дефекты, в том числе и дефекты A . С другой стороны, Е. В. Соболевым была высказана точка зрения о том, что A -центры образуются в результате вхождения примесного азота в виде молекул N_2 [16].

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что объяснить формирование дефектов A в процессе роста на основе только «отжигового» механизма не представляется возможным.

Действительно, как следует из результатов, представленных в обзоре Эванса [9], кинетика превращения одиночного азота в парный в процессе высокотемпературного отжига наилучшим образом описывается диффузионным уравнением:

$$K_t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0},$$

где C_0 и C — концентрации одиночных атомов азота до и после термообработки; t — время обработки; K — константа скорости процесса. Используя значения



константы скорости из [9] и экспериментально определенные концентрации азотных центров, находим, что в случае кристалла, полученного при $T = 1500$ °C и $v = 0,8$ мг/ч, для достижения наблюдаемой степени трансформации длительность обработки должна быть около 3700 ч, время же роста данного образца составляет около 200 ч. Подобная оценка для образца, выращенного при такой же температуре со скоростью 5,5 мг/ч (время роста около 45 ч), дает длительность обработки около 120 ч.

Рис. 2. Зависимости содержания азотных центров от скорости роста:

N_C (кружки), N_A (квадраты), $N_{tot} = N_C + N_A$ (треугольники)

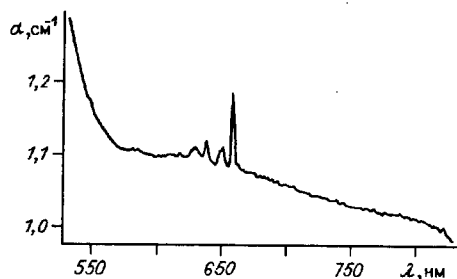


Рис. 3. Спектр оптического поглощения кристалла, выращенного при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 3,5 мг/ч

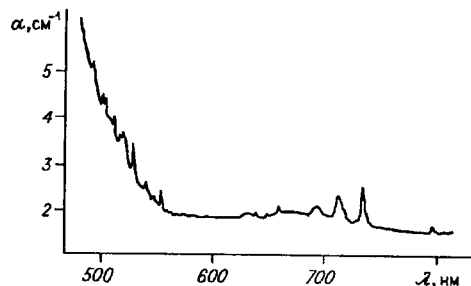


Рис. 4. Спектр оптического поглощения кристалла, выращенного при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 0,8 мг/ч

Обращает на себя внимание тот факт, что при $v \sim 2,2$ мг/ч происходит существенное изменение характера зависимостей $N_A(v)$ и $N_C(v)$, причем данное значение скорости роста, по-видимому, имеет фундаментальный характер, так как качественные кристаллы обычно получают при скоростях, не превышающих 2,5 мг/ч [1].

Таким образом, из приведенных выше результатов следует, что при низких скоростях роста существует механизм формирования дефектов А, эффективность которого гораздо выше эффективности отжига и зависит от самой скорости роста.

На рис. 3 приведен спектр поглощения кристалла в видимом диапазоне длин волн, выращенного со скоростью 3,5 мг/ч при температуре 1500 °С. Видно, что единственным проявлением никеля в данной области является система 658,2 нм (1,883 эВ). С понижением скорости роста спектр поглощения изменяется, и его вид для $v = 0,8$ мг/ч представлен на рис. 4. В [17] показано, что отжиг азот- и никельсодержащих синтетических алмазов при температурах 1600—1900 °С и стабилизирующем давлении приводит к появлению в спектре обширной структуры линий поглощения, которые являются результатом агрегации атомов азота и никеля (и, возможно, собственных дефектов) в сложные оптические центры. Из сравнения результатов работы [17] с нашими данными (см. таблицу) следует, что практически все линии (исключение составляет линия 640 нм), обнаруженные в результате отжига, присутствуют в спектре низкоскоростного образца. Авторами работы [17] обнаружено, что система 658,2 нм полностью отжигается при режимах обработки, приводящих к 70 %-ной трансформации одиночного азота в парный. В нашем же случае при 85 %-ной трансформации $C \rightarrow A$ система 658,2 нм наблюдается в значительной мере, что указывает на различие механизмов формирования оптических центров в процессе роста и в процессе отжига. Количественный анализ полученных спектров показывает, что с увеличением скорости роста содержание оптически активного никеля уменьшается. Более того, исходя из результатов ранее проведенной работы [11], можно утверждать, что увеличение скорости роста кристаллов приводит к уменьшению общей концентрации никеля.

Спектр поглощения низкотемпературного образца в видимой области отличается от приведенного на рис. 3 лишь тем, что система 658,2 нм имеет несколько большую величину поглощения. Однако ситуация сильно

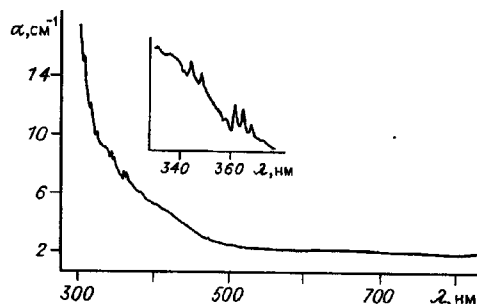


Рис. 5. Спектр оптического поглощения периферийной области кристалла, выращенного при $T = 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью 3,3 мг/ч

**Линии оптического поглощения в кристаллах,
выращенных при различных условиях**

Положение линий поглощения		Температура роста, °С			
		1400	1500		1750
			v = 3,5 мг/ч	v = 0,8 мг/ч	
E, эВ	λ, нм				
1,562	793,9	-	-	+	-
1,715	723,0	-	-	-	+
1,693	732,6	-	-	+	-
1,745	710,6	-	-	+	-
1,796	690,5	-	-	+	-
1,883	658,2	+	+	+	-
1,906	650,5	+	+	+	-
1,915	647,4	+	+	+	-
1,946	637,2	+	+	+	-
1,980	626,3	+	+	+	+
2,127	583,1	-	-	-	+
2,240	553,6	-	-	+	-
2,265	547,4	-	-	+	+
2,298	539,5	-	-	+	-
2,348	528,0	-	-	+	-
2,381	520,7	-	-	+	-
2,391	518,7	-	-	+	-
2,403	516,1	-	-	+	-
2,426	511,2	-	-	+	-
2,465	503,1	-	-	+	-
2,475	501,0	-	-	+	-
2,510	494,0	-	-	+	-
2,523	491,5	-	-	+	-
2,574	481,7	-	-	+	-
2,589	478,9	-	-	+	-
2,596	477,7	-	-	+	-
2,618	473,6	-	-	+	+
2,648	468,3	-	-	+	-

изменяется в случае высокотемпературного кристалла. Так, из всех обнаруженных в спектре данного образца линий поглощения только линии 547,4 и 473,6 нм имеют установленное «никелевое» происхождение. В периферийной области кристалла азот содержится исключительно в форме дефектов А, что позволяет расширить диапазон измерений вплоть до 300 нм (рис. 5). В данном случае в видимой области длин волн наблюдаются только линии 473,6 нм и полоса с максимумом около 626 нм, а в УФ-диапазоне обнаруживаются линии 367,4; 363,8; 360,3; 357,1; 348,4 и 344,1 нм, ранее наблюдавшиеся в кристаллах синтетического алмаза после высокотемпературного отжига [17, 18]. Следует отметить, что положение данных линий совпадает с положением линий, на-

блюдаемых в спектрах возбуждения люминесценции систем S2 и S3 [15]. Существует мнение [19], что в структуру дефектов, оптическим проявлением которых являются данные системы, входит атом никеля. Так как центр S2 довольно часто наблюдается в природных алмазах [15], то участие никеля в его формировании заслуживает особого внимания.

Из результатов, представленных в таблице, видно, что в оптических спектрах всех исследованных кристаллов присутствует полоса поглощения с максимумом около 626 нм, происхождение которой в настоящее время неизвестно. По-видимому, появление ответственного за данное поглощение дефекта обусловлено особенностями использованной технологии роста и требует отдельного исследования.

Закключение. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что при существенном различии механизмов формирования оптических центров в синтетических алмазах в процессе роста и в процессе отжига повышение температуры и снижение скорости роста по своему воздействию на оптические свойства кристаллов оказываются аналогичными высокотемпературному отжигу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burns R. C., Davies G. J. Growth of synthetic diamond /Ed. J. E. Field // The Properties of Natural and Synthetic Diamond. L.: Academic Press, 1992. P. 395.
2. Yazu Shuji. Synthesis of large single crystals of diamond // J. Soc. Mater. Sci., Jap. 1993. 42, N 476. P. 588.
3. Strong H. M., Chrenko R. M. Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond // J. Phys. Chem. 1971. 75, N 12. P. 1838.
4. Strong H. M., Wentorf R. H. Jr. The growth of large synthetic diamond crystals // Die Naturwissenschaften. 1972. 59, N 1. P. 1.
5. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа «разрезная сфера» // ДАН СССР. 1990. 315, № 5.
6. Shigley J. E., Fritsch E., Koivula J. I. et al. The gemological properties of Russian gem-quality synthetic yellow diamonds // Gems and Gemology. 1993. 29, N 4. P. 228.
7. Kanda H., Ohsawa T., Yamaoka S. Formation of nitrogen pairs in synthetic diamond during growth /Eds. S. Sato, O. Fukunaga, M. Yoshikawa // Science and Technology of New Diamond. Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1990. P. 339.
8. Pal'yanov Yu., Khokhriakov A., Borzdov Yu. et al. The effect of growth conditions on properties of large single crystals of diamond // Proc. of the XIth Intern. Conf. on Crystal Growth. Hague, The Netherlands, 1995.
9. Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond /Ed. J. E. Field // The Properties of Natural and Synthetic Diamond. L.: Academic Press, 1992. P. 259.
10. Clark D., Collins A. T., Woods G. S. Absorption and luminescence spectroscopy // Ibid. P. 35.
11. Antsigin V. D., Gusev V. A., Rylov G. M. et al. The peculiarities of the local thermal diffusivity of large synthetic diamonds // J. Crystal Growth. 1995. 151. P. 312.
12. Yelisseyev A. P., Nadolinny V. A. Photoinduced absorption lines related to nickel impurity in annealed synthetic diamonds // Diamond and Related Materials. 1995. 4, N 3. P. 177.
13. Woods G. S., van Wyk J. A., Collins A. T. The nitrogen content of type Ib synthetic diamond // Philos. Mag. B. 1990. 62, N 6. P. 589.
14. Woods G. S., Purser G. C., Mtimkulu A. S. S., Collins A. T. The nitrogen content of type Ia natural diamonds // J. Phys. Chem. Solids. 1990. 51, N 10. P. 1191.
15. Вокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986.
16. Соболев Е. В., Лисойван В. И. Примесные центры в алмазе // Тез. докл. Восьмой отчет.-научн. конф. ИНХ СО АН СССР. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1971.
17. Lawson S. C., Kanda H. An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond // J. Appl. Phys. 1993. 73, N 8. P. 3967.
18. Collins A. T., Stanley M. Absorption and luminescence studies of synthetic diamond in which the nitrogen has been aggregated // J. Phys. D: Appl. Phys. 1985. 18. P. 2537.
19. Елисеев А. В., Надолинный В. А. Новые парамагнитные центры с участием ионов никеля в алмазах // ДАН СССР. 1992. 326, № 3.

Поступила в редакцию 18 июля 1995 г.