

05;07;12

©1995 г.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

*Г.П.Богатырева, Г.А.Базалий, Е.Р.Зусманов,
В.М.Маевский, А.Б.Ройцин*

Институт сверхтвердых материалов им.В.Н.Бакуля АН Украины,
Киев, Украина
Институт физики полупроводников АН Украины,
252650, Киев, Украина
(Поступило в Редакцию 20 мая 1994 г.)

Образцы алмазных порошков были подвергнуты лазерному облучению (ЛО). Изучены спектры ЭПР, магнитная восприимчивость, диэлектрические потери и физико-механические свойства. Показано, что ЛО значительно и избирательно влияет на прочностные характеристики различных видов алмазов. Установлена корреляция между изменением физико-механических характеристик образцов и спектров ЭПР под действием ЛО. Обсуждаются возможные механизмы влияния ЛО на структуру и свойства синтетических алмазов.

1. Прочность синтетических алмазов (СА) является одной из наиболее важных для практических применений характеристик. Поэтому разработка методов их упрочнения, выяснение природы упрочнения и разупорядочения СА представляет большой практический интерес. В настоящее время повышение прочностных характеристик алмазов осуществляется несколькими методами: сортировкой по форме и шероховатости поверхности, по количеству внутрикристаллических включений; механическими и ультразвуковыми воздействиями для разрушения слабых зерен и их овализации; химической обработкой с целью очистки поверхности от примесей; различными технологическими приемами, повышающими содержание зерен основной фракции [1]. Большое влияние на качество алмазов оказывают химический состав и энергетическое состояние их поверхности [2].

Вместе с тем отмеченные методы не учитывают ряд факторов, влияющих на прочностные характеристики алмазов. Так, структурные примеси азота и включения других посторонних веществ в СА вызывают внутренние напряжения в кристалле. Снятие их позволило бы повысить прочность алмазов. Нашими предварительными исследованиями [3] показано, что при определенных режимах лазерного облучения (ЛО) алмазов происходит их упрочнение. Анализ полученных результатов привел к выводу о наличии нескольких механизмов воздействия

ЛО на физико-механические свойства СА. Высказано, в частности, предположение, что при ЛО происходит исправление микроструктуры за счет снятия внутренних напряжений, "залечивание" микротрещин на поверхности, что приводит к упрочнению СА. С другой стороны, сильный разогрев крупных включений металлов, использовавшихся в качестве растворителей при синтезе алмазов, может привести к разупорядочению последних.

2. Данная работа посвящена исследованию влияния ЛО на изменение микроструктуры и свойства СА. В качестве структурно-чувствительного метода выбран метод электронного парамагнитного

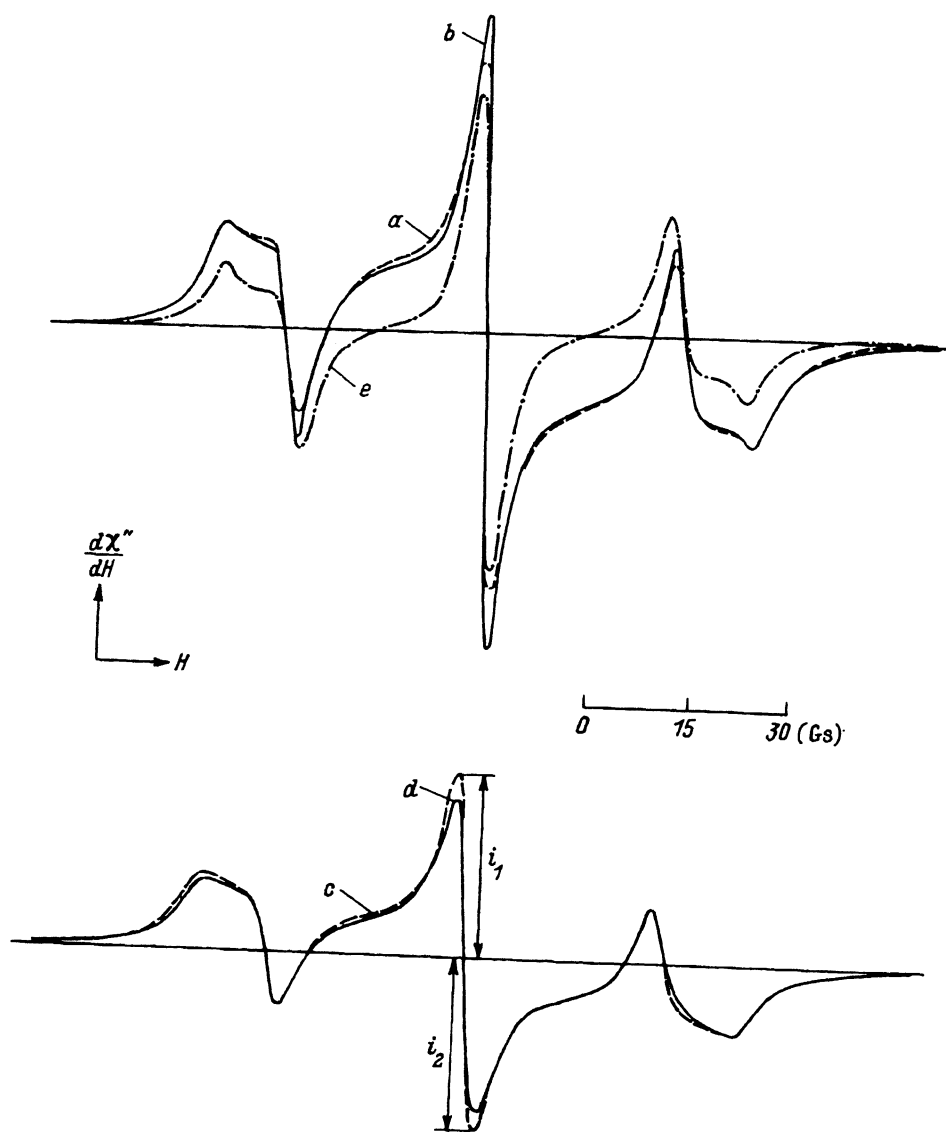


Рис. 1. Спектр ЭПР азота (e — теория; остальные обозначения кривых в табл. 1).

резонанса (ЭПР), исходя из следующих соображений. В настоящее время пока лишь методы радиоспектроскопии позволяют изучать на микроуровне структуру дефектов в объеме и на поверхности [4,5]. В частности, наблюдая за изменениями спектров ЭПР при различных внешних воздействиях на образец (газы, облучение и т.д.), можно делать выводы о модели поверхностных дефектов и об изменениях в их структуре в результате такого воздействия. Подобные исследования проводились, например, на кремнии с целью установления природы дефекта (с g -фактором, равным 2.0055), именуемого в литературе просто "оборванная связь". Идентификация объемных дефектов по ряду причин [4,5] значительно проще, чем поверхностных.

Специфика спектра ЭПР СА состоит в том, что в нем, как правило, содержатся две группы линий: от примесных атомов азота и от парамагнитных включений, добавляемых в исходную смесь в качестве среды кристаллизации при синтезе алмазов [6-9]. При этом протяженность спектра ЭПР азота сравнительно небольшая (десятки эрстед), в то время как область полей, занимаемая спектром элементов группы железа, достаточно широка (тысячи эрстед). Поэтому соответствующие им спектры представлены отдельно и с различными масштабами по осям координат (рис. 1 и 2).

Примесные атомы азота в СА могут рассматриваться не только как дефекты решетки, но и в качестве парамагнитных зондов, дающих

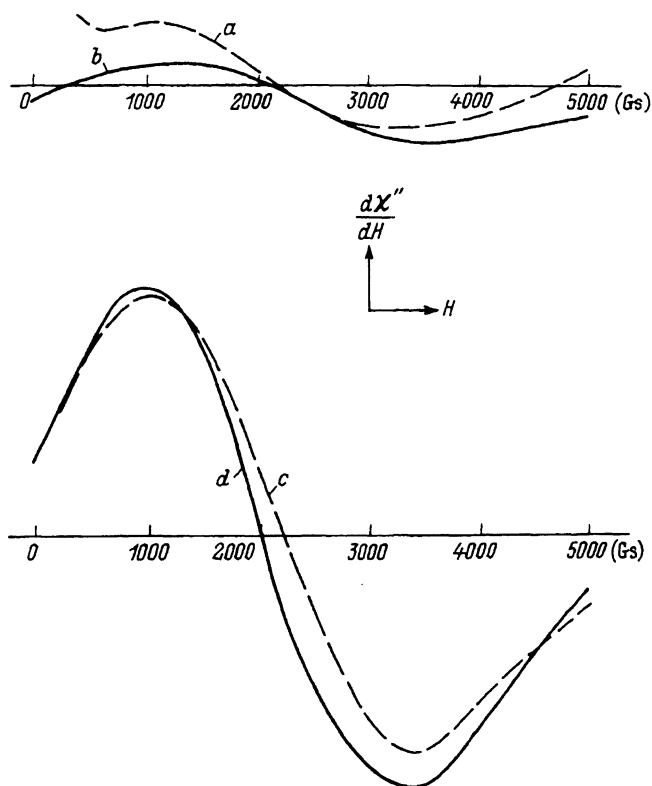


Рис. 2. Спектр ЭПР от ферромагнитных включений (обозначения в табл. 1).

Таблица 1. Характеристики алмазных шлифпорошков зернистостью 400/315

Номер образца	$\lambda, 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$	$\text{tg } \delta, 10^{-3}$	$K'_\alpha, \%$	РН, Н		Условные обозначения	
				исходная	после ЛО	исходные	после ЛО
1	2.7	14.1	0.37	129	198	a	c
2	27.0	33.4	1.27	73	64	b	d

Примечание. Данные для λ , $\text{tg } \delta$ и K'_α относятся к исходным (до ЛО) образцам.

информацию о структурных изменениях в их окрестности. В последнем случае происходит изменение магнитных взаимодействий и полей деформации, что отражается на интенсивности, форме и виде спектра ЭПР. В отличие от атомов азота ферромагнитные включения, по-видимому, в основном расположены вблизи поверхности зерен [10] и поэтому непосредственно подвергнуты влиянию внешних воздействий, что в зависимости от характера последних будет сказываться на их спектре ЭПР.

3. Объектом исследования служили высокопрочные шлифпорошки синтетических алмазов зернистостью 400/315, синтезированные в системе Ni-Mn-C. Рассматривалось два типа порошков: с минимальным количеством металлических включений и пониженной степенью шероховатости поверхности (образец 1) и с повышенными значениями этих же характеристик (образец 2). Основные характеристики, отражающие качество порошков, приведены в табл. 1: удельная магнитная восприимчивость (χ), характеризующая наличие металлических включений; $\text{tg } \delta$, отражающий степень дефектности алмазов; коэффициент шероховатости поверхности (K'_α) и разрушающая нагрузка (РН). Образцы подвергались ЛО в идентичных условиях: инфракрасный диапазон длин волн ($\lambda = 10.6 \text{ мкм}$) с плотностью энергии облучения $5-6 \cdot 10^3 \text{ Дж/см}^2$. В табл. 1 введены также удобные для дальнейшего использования обозначения образцов.

4. Измерения ЭПР проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1306 при комнатной температуре. Спектры ЭПР от азота и металлических включений приведены соответственно на рис. 1 и 2. Необходимые для дальнейшего изложения характеристики спектров приведены соответственно в табл. 2 (колонки 2-4) и 3. Для сопоставления теории и эксперимента для каждой из кривой рис. 1 были построены соответствующие теоретические кривые, исходя из конкретного вида спинового гамилтониана и теории формы линии хаотически ориентированных парамагнитных центров.

Спиновой гамилтониан азота в алмазе имеет вид [9]

$$\mathcal{H} = g\beta HS + A_\perp(SI) + (A_\parallel - A_\perp)I_z S_z,$$

где I и S — операторы спинов электронов и ядра соответственно ($S = 1/2$, $I = 1$); g — фактор спектроскопического расщепления;

Таблица 2. Параметры спектров азота различных образцов СА

Образец	g	$\Delta H, \text{Э}$	i_1/i_2	I_0/I_1	$\alpha, \text{Э}$	$\Delta H_{\text{теор}}, \text{Э}$	I_0/I_{1h}
<i>a</i>	$2.0017 \pm \Delta g$	3.5 ± 0.5	1.2	0.83	3.1	3.9 (3.6)	1.12
<i>b</i>	$2.0019 \pm \Delta g$	2.8 ± 0.5	1.0		3.1	3.9 (3.6)	1.16
<i>c</i>	$2.0019 \pm \Delta g$	3.7 ± 0.5	1.0	1.13	3.6	4.1 (4.2)	1.20
<i>d</i>	$2.0018 \pm \Delta g$	4.3 ± 0.5	1.0		4.4	4.8 (5.1)	1.27

П р и м е ч а н и е. $\Delta g=0.0005$, ΔH — ширина центральной линии (расстояние между максимумами крутизны), i_1/i_2 — параметр асимметрии (рис. 1), I_0/I_1 — отношение интенсивностей центральных линий (исходной и после ЛО). В скобках указано значение, соответствующее строго лоренцевой форме с параметром α , указанным в колонке 6.

Таблица 3. Параметры спектров от ферромагнитных включений

Образец	$H_0, \text{Э}$	g_{eff}	$\Delta H, \text{Э}$	Примечание
<i>a</i>	2185	3.0845	2800	Имеется структура
<i>b</i>	2114	3.1876	2800	Нет структуры
<i>c</i>	2208	3.0387	2480	Линия асимметрична ($i_1/i_2 \approx 1.2$)
<i>d</i>	2005	3.3618	2530	Асимметрии нет ($i_1/i_2 \approx 1$)

П р и м е ч а н и е. H_0 — значение поля при нулевой интенсивности производной поглощения.

β — магнетон Бора; H — вектор напряженности магнитного поля; A_{\parallel} и A_{\perp} — параметры сверхтонкого взаимодействия.

Система координат, в которой задан оператор \mathcal{H} , выбрана так, что ось Z направлена вдоль кристаллографической оси типа [111].

В первом порядке теории возмущений по сверхтонкому взаимодействию для резонансного значения магнитного поля получаем [11]

$$H_p^- = H_0 - m (A_1^2 \cos^2 \theta + A_2^2 \sin^2 \theta)^{1/2}. \quad (1)$$

где $H_0 = \hbar\omega/g\beta$, $A_{1,2} = A_{\parallel,\perp}/g\beta$, \hbar — постоянная Планка, ω — круговая СВЧ излучения.

Согласно [5,12], для формы линии хаотически ориентированных парамагнитных центров в порошках алмаза имеем

$$\Phi(h) = c \int_0^{\pi/2} G(h - h_p) \sin \theta d\theta, \quad (2)$$

где $h_p = H_p - H_0$; c — параметр, зависящий от СВЧ мощности, концентрации парамагнитных центров и других характеристик (явный вид c для дальнейшего несуществен); G — индивидуальная форма линии.

В природных образцах алмаза ширина индивидуальной линии порядка 0.3 Э , а форма ее близка к гауссовой. В СА из-за большей концентрации азота и других факторов эта линия уширена за счет магнитных взаимодействий, так что ширина ее достигает нескольких эрстед, а форма трансформируется в лоренциан [13]. Поэтому для конкретных расчетов в качестве G был выбран нормированный к единице лоренциан

$$G(x) = \frac{\alpha}{\pi(\alpha^2 + x^2)}, \quad (3)$$

параметр которого α определялся из эксперимента.

На основании (1)–(3) после принципиально несложных, но громоздких преобразований для вида спектра ЭПР получим

$$\Phi(h) = c \sum_{k=1}^3 \Phi_k(h),$$

где

$$\Phi_1(h) = \Phi_3(-h), \quad \Phi_2(h) \equiv G(h),$$

$$\Phi_3(h) = \frac{2\alpha}{\pi\sqrt{\alpha n}} \left\{ \frac{1}{2} C_2 \ln \frac{\varphi_2(\tau)\varphi_1(1)}{\varphi_1(\tau)\varphi_2(1)} + \sum_{i=1}^2 \frac{C_i l_i + D_i}{|m_i|} \left(\arctg \frac{\tau - l_i}{|m_i|} - \arctg \frac{1 - l_i}{|m_i|} \right) \right\},$$

$$C_{1,2} = \mp \frac{\alpha\sqrt{\alpha P_+}}{\rho(\rho + s - \alpha)}, \quad D_{1,2} = \frac{1}{2\rho} \left(s + \alpha \pm \frac{hs}{\sqrt{P_+}} \right),$$

$$l_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left(h \pm \sqrt{P_+} \right), \quad m_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left(\alpha \pm \sqrt{P_-} \right),$$

$$P_{\pm} = \frac{1}{2}(\rho \pm t), \quad s = h^2 + \alpha^2, \quad \rho = \sqrt{t^2 + 4h^2\alpha^2},$$

$$t = h^2 - \alpha^2 - \alpha, \quad \varphi_{1,2}(x) = x^2 - 2l_{1,2}x + l_{1,2}^2 + m_{1,2}^2,$$

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} (A_1 + \sqrt{n}), \quad n = A_1^2 - A_2^2, \quad \alpha = A_2^2.$$

Расчет спектра ЭПР с использованием параметров $g = 2.0024$, $A_1 = 40.7 \text{ Э}$, $A_2 = 29.1 \text{ Э}$ [9] проведен для всех спектров рис. 1. Типичный ход теоретической кривой по отношению к экспериментальной a проиллюстрирован на рис. 1. В табл. 2 приведены значения параметра α , ΔH_{th} и отношения I_{\ominus}/I_{th} , где I_{\ominus} и I_{th} — интенсивности центральной экспериментальной и теоретической кривой соответственно.

Наконец, отметим, что в алмазе из-за псевдоэффекта Яна-Теллера существуют четыре неэквивалентных положения атомов азота, расположенных вдоль кристаллографических осей типа [111]. Поэтому при произвольной ориентации магнитного поля спектры от них в монокристалле будут отличаться. В случае же порошков из-за хаотизации ориентации парамагнитных центров спектры всех неэквивалентных положений будут совпадать.

5. Переходя к обсуждению результатов, прежде всего отметим, что, как следует из таблиц 1-3 и рис. 1 и 2, основные характеристики образцов и их спектры ЭПР чувствительны к типу и состоянию образца. Из табл. 1, в частности, следует, что высокопрочные СА (образец 1) и менее прочные СА (образец 2) обладают отличающимися характеристиками (χ , $\text{tg } \delta$ и K_{α}), что свидетельствует о разной степени дефектности этих образцов. При этом после ЛО образец 1 еще больше упрочняется, в то время как образец 2 разупрочняется.

Эти данные коррелируют с данными ЭПР. В самом деле, интенсивности линий от ферромагнитных включений (рис. 2) в случае высокопрочных образцов (*a*, *b*) значительно меньше, чем в случае менее прочных (*c*, *d*). При этом после ЛО в первом случае интенсивность линии в низкополевой области уменьшается, в то время как во втором случае она имеет тенденцию к некоторому увеличению, особенно в высокополевой области спектра. Эти факты указывают на связь между прочностными свойствами образца и состоянием и количеством ферромагнитных включений. В самом деле, в более прочных образцах эти включения, по-видимому, распределены по образцу более равномерно, в то время как в менее прочных образцах они содержатся в виде кластеров, приводящих к большим внутренним напряжениям. Сильное обменное взаимодействие атомов внутри кластера способствует возникновению ферромагнитного резонанса. Роль лазерного облучения сводится в данном случае к "разгону" по кристаллу металлических включений.

Из данных табл. 2 и рис. 1 следует, что после ЛО образца *a* ширина центральной линии ЭПР от азота уменьшается, а пиковая интенсивность ее соответственно увеличивается, в то время как в случае образца *c* ширина линии после ЛО увеличивается, а интенсивность ее уменьшается. Данные по спектру ЭПР азота коррелируют с данными ЭПР от ферромагнитных включений. Последнее связано с тем, что ширина азотных линий в значительной степени определяется магнитным взаимодействием неспаренного спина атома азота с дефектной структурой окружения, в частности с примесями элементов группы железа [14]. Чем последних больше, тем и ширина линии ЭПР от азота больше. Другим источником уширения азотных линий являются внутренние электрические поля и поля деформации, источником которых являются различного рода структурные нарушения кристаллической решетки, в том числе возникающие и от металлических включений. Устранение дефектов при ЛО приводит к уменьшению ширины линии в случае образца 1. В случае образца 2 из-за наличия крупных металлических включений (кластеров) ЛО, как видно из рис. 2, практически не влияет на характер распределения последних, а приводит лишь к их разогреву, что способствует увеличению дефектной структуры и соответственно дальнейшему разупрочнению образца. В спектре ЭПР этот эффект проявляется в увеличении ширины азотной линии с после ЛО.

Из рис. 1 и табл. 2 видно, что интенсивность экспериментальной центральной линии для всех образцов превышает интенсивность рассчитанной, при этом чем образец менее совершенен, тем эта разница больше. Это указывает на существование дополнительной линии в этой области спектра. Из литературных источников [5] известно, что

при размалывании алмаза в порошок или механической обработке его поверхности возникают оборванные валентные связи, дающие в спектре ЭПР линию с $g \approx 2.0027$ и шириной $\Delta H \approx 5.5 \text{ Э}$. Небольшой сдвиг этого g -фактора по отношению к g -фактору азота ($\Delta g = 0 - 0.001$) приводит к тому, что линии налагаются друг на друга со смещением их центров $\delta H = 0 - 1.3 \text{ Э}$, находящимся в пределах их ширин. Это затрудняет разрешение этих линий и может вызывать небольшую асимметрию суммарной линии. Из изложенного следует, что разница интенсивностей рассчитанной и экспериментальной линий и некоторая асимметрия спектра a на рис. 1 могут быть обусловлены наличием таких оборванных связей, причем из рис. 1 и табл. 2 видно, что более совершенные образцы обладают меньшим числом оборванных связей.

Таким образом, в результате проведенных исследований определены физико-механические характеристики и параметры спектров ЭПР СА и установлена корреляция между ними. Обнаружено, что ЛО избирательно влияет на прочностные свойства различных по природе алмазов. Показано, что дефектная структура СА является одним из основных факторов, который определяет их прочность и который соответственно подвергается изменению под действием ЛО. При этом, как установлено, наиболее существенное влияние на прочностные свойства СА оказывают металлические включения (в зависимости от их концентрации и характера распределения в образце). Исследования показали также, что ЭПР может быть использован в качестве метода оценки прочностных характеристик СА при различных способах их получения и обработки.

Работа выполнена при содействии Комитета по науке и технологиям при Кабинете министров Украины.

Список литературы

- [1] Новиков Н.В., Федосеев Д.В., Шульженко А.А., Богатырева Г.П. Синтез алмазов. Киев: Наукова думка, 1987. 160 с.
- [2] Богатырева Г.П. // ЖФХ. 1993. Т. 67. № 10. С. 1-4.
- [3] Богатырева Г.П., Базалий Г.А. // Сверхтвердые материалы. 1992. № 6. С. 30-32.
- [4] Ройцин А.Б., Маевский В.М. // УФН. 1989. Т. 159. № 2. С. 297-333.
- [5] Ройцин А.Б., Маевский В.М. Радиоспектроскопия поверхности твердых тел. Киев.: Наукова думка, 1992. 268 с.
- [6] Huggins C.M., Cannon P. // Nature. 1962. Vol. 194. N 4831. P. 829-830.
- [7] Smith M.J.A., Angel B.R. // Phil. Mag. 1967. Vol. 15. N 136. P. 783-796.
- [8] Подъярей Г.А., Зарицкий И.М. // Теор. и эксп. хим. 1968. Т. 4. № 2. С. 281-283.
- [9] Loubser J.H.N., Wyk J.A. // Rep. Prog. Phys. 1978. Vol. 41. N 8. P. 1201-1248.
- [10] Алешин В.Г., Сметнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Химия поверхности алмаза. Киев: Наукова думка, 1990. 200 с.
- [11] Гретов А.М., Ройцин А.Б. // ФТТ. 1979. Т. 21. Вып. 7. С. 2169-2171.
- [12] Ройцин А.Б. // Радиоспектроскопия твердого тела / Под ред. А.Б.Ройцина. Киев: Наукова думка, 1992. С. 89-118.
- [13] Шульман Л.А. // Там же. С. 598-632.
- [14] Dyer H.V., Raal F.A., Preez L.D., Loubser J.H.N. // Phil. Mag. 1965. Vol. 11. N 112. P. 763-774.