

05;12

## О выборе режимов отжига облученных алмазов

© В.В. Фрунзе, А.Ю. Цуцких, А.В. Красильников

Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
(ТРИНИТИ)

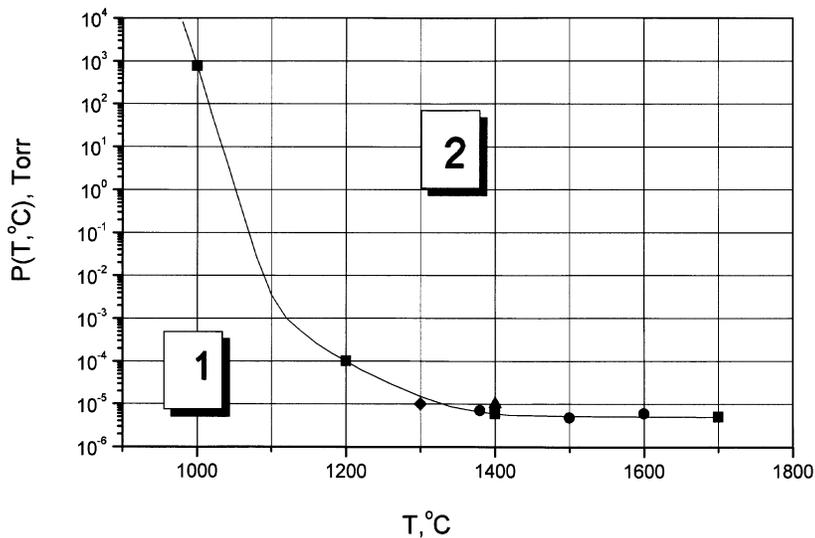
Поступило в Редакцию 23 августа 1999 г.

На основе экспериментальных данных для  $T < 2000$  К приведены кривая графитизации алмаза и формула, позволяющая при заданных температуре и времени рассчитать максимальное давление отжига алмазов.

В алмазных детекторах ядерных излучений, при воздействии большого флюенса нейтронов нарабатываются дефекты кристаллической структуры материала, именуемые собственными дефектами [1,2], причем тип формируемых дефектов сильно зависит от материала образца, т.е. начального содержания и типа собственных и примесных дефектов. В процессе отжига облученных алмазов дефекты становятся подвижными и, мигрируя по кристаллу, претерпевают изменения, в том числе подвергаются распаду, переходу в другие дефекты и т.д., а в конечном счете к восстановлению утраченных или ослабленных, заниженных значений характеристик алмазных детекторов. Но при отжиге возможен и нежелательный эффект — графитизация алмаза.

Изначально кристаллическая структура алмаза с ковалентными межатомными связями представляет собой достаточно прочное образование, но при нагреве можно достичь такого состояния, при котором происходит преодоление барьера энергии диссоциации, т.е. практически разлет атомов на макроскопические расстояния. Процесс этот сопровождается переходом из  $sp^3$ - в  $sp^2$ -состояние, одна из четырех ковалентных связей переходит в ван-дер-ваальсовую, которая легко разрывается. При этом происходит перестройка кристаллической решетки [3].

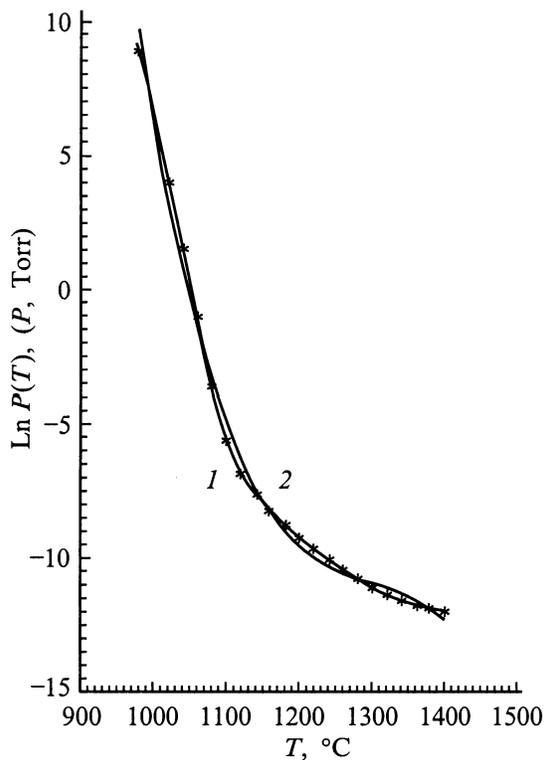
Цель этой публикации — представить кривую графитизации алмаза и решить задачу минимизации в выборе режимов отжига для  $T < 2000$  К, т.е. определить максимальное давление остаточного воздуха при заданных температуре и времени.



**Рис. 1.** Давление  $P$  ( $T$ ,  $\text{°C}$ ) как функция температуры перехода алмаза в графит — кривая графитизации: 1 — алмаз, 2 — графит.

Кривая зависимости давления  $P(T, \text{°C})$  от температуры перехода алмаза в графит, показанная на рис. 1, построена таким образом: по четырем точкам в виде квадратов, приведенным в таблице [4]; по трем точкам в виде кружков, полученных авторами данной работы для природного алмаза типа II, и по одной точке в виде треугольника и в виде ромба, приведенных в [5,6] соответственно.

Эта кривая графитизации, охватывающая девять порядков по давлению, фиксирует пограничное состояние, при котором проходят поверхностное окисление и графитизация отжигаемого алмаза. Так, например, относительно точки (в виде квадрата) при температуре  $1400\text{°C}$  и вакууме  $6 \cdot 10^{-6}$  Torr известно [4], что пленка графита толщиной  $1 \div 2 \mu\text{m}$  образуется за 10 min. Из рис. 1 видно, что не следует повышать температуру алмаза выше, например,  $1200\text{°C}$  при давлении  $10^{-4}$  Torr вследствие опасности его графитизации. Понятно, что отжиг должен проводиться при давлении только под пограничной кривой зависимости давления  $P(T, \text{°C})$  от температуры перехода алмаза в графит. В противном случае нагрев облученного алмаза, например, при



**Рис. 2.** Аппроксимация кривой графитизации 1 и 2:  $P = \left( \sum_{i=0}^{i=3} a_i \cdot T_i \right)$ ,  
 $a_0 = 1189.23$ ,  $a_1 = -2.7494$ ,  $a_2 = 2.10572 \cdot 10^{-3}$ ,  $a_3 = -5.39216 \cdot 10^{-7}$ .  
 $T = 980 \div 1400^\circ\text{C}$ .

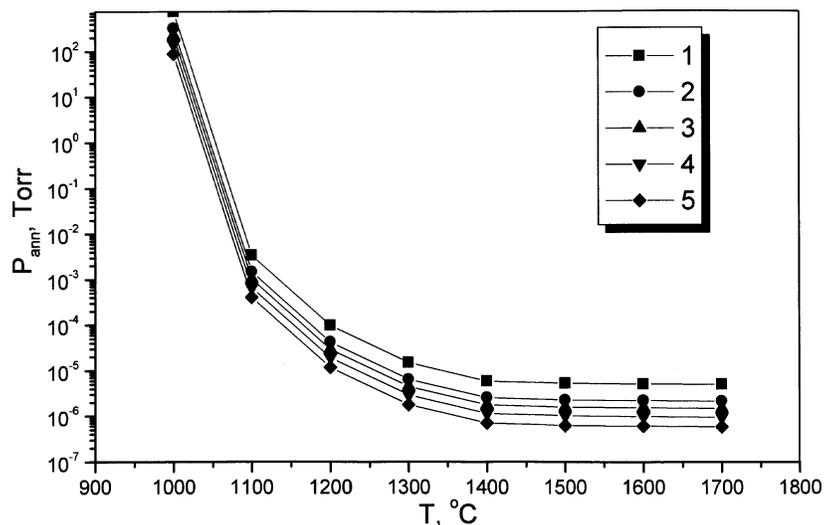
сравнительно низких температурах и давлениях приведет не только к отжигу радиационных дефектов, но и к графитизации алмаза.

Часть кривой графитизации для  $T = 1400 \div 1700^\circ\text{C}$  представлена на рис. 1 в виде прямой  $P(T, ^\circ\text{C}) = 9.01235 \cdot 10^{-6} - 2.41765 \cdot 10^{-9} \cdot T$  Torr. Другая часть кривой графитизации в диапазоне температур  $T = 980 - 1400^\circ\text{C}$  приближенно аппроксимирована в виде  $P(T, ^\circ\text{C}) = \exp(\sum a_i \cdot T_i)$  Torr. Эта часть кривой и ее приближение показаны на рис. 2.

Представляется целесообразным решить задачу о минимизации давления проведения отжига дефектов алмаза путем применения функции  $P_{ann} = P(T, ^\circ\text{C}) / [(t/t^*)^{1/4} + \alpha]$  Torr, которая позволяет определять вакуум (давление) под кривой графитизации  $P(T, ^\circ\text{C})$  для проведения качественного отжига, т.е. без графитизации поверхности алмаза. Так как  $T = 1400^\circ\text{C}$  является средней точкой в рассматриваемом интервале температур  $1000 \div 1700^\circ\text{C}$ , то именно для этой температуры было принято  $t^* = 10 \text{ min}$  — время, в течение которого образуется пленка графита толщиной  $1 \div 2 \mu\text{m}$  на поверхности алмаза при его отжиге при вакууме  $6 \cdot 10^{-6}$  Torr. Параметр  $\alpha$  не может быть меньше единицы, так как если  $\alpha$  дробное, то, стартовав с  $t = 0$ , получим  $P_{ann} > P(T, ^\circ\text{C})$  для заданной температуры отжига  $T, ^\circ\text{C}$ , что неприемлемо для качественного отжига дефектов алмаза. Как показали оценки при решении задачи минимизации,  $\alpha$  не может быть больше единицы, т.е.  $\alpha = 1$ . Показатель степени  $(1/4)$  определен путем подбора так, чтобы определяемое давление  $P_{ann}$  согласовывалось с экспериментальными данными, при которых отжиг проходит без графитизации.

Результаты расчетов давления отжига при  $\alpha = 1$  и для значений времени  $t$ , равных от 30 до 30 000 min ( $0.5 \div 500 \text{ h}$ ), приведены на рис. 3. Кривые расположены эквидистантно относительно кривой графитизации ( $t = 0$ ) и друг друга, так как они сдвинуты вниз от кривой графитизации на величину делителя  $[(t/10)^{1/4} + 1]$  в формуле расчета  $P_{ann}$ . Из рис. 3 следует, что с увеличением времени отжига при любой фиксированной температуре необходим более высокий вакуум. Так, например, для диапазона температур  $1500 \div 1700^\circ\text{C}$  и для  $t = 3000 \text{ min}$  ( $50 \text{ h}$ ) отжиг необходимо проводить в вакууме  $1.02 \cdot 10^{-6} - 9.69 \cdot 10^{-7}$  Torr, т.е. более высоким (в 5 раз), чем для кривой графитизации в этом же диапазоне температур.

Просмотр опубликованных работ показал, что, как правило, отжиг проводят при более низких давлениях (высоком вакууме), чем это требуется. Так, даже для температур  $420 - 540^\circ\text{C}$  отжиг трех CVD (chemical vapor deposition) алмазов и одного природного алмаза типа Па был проведен в трубчатой печи, внутри которой находилась вакуумированная кварцевая трубка [7]. Аналогично алмазы были отожжены при температурах между  $600$  и  $800^\circ\text{C}$  в кварцевой трубке при  $10^{-5}$  Torr [8]. Из рис. 1 видно, что точка выбора режима отжига находится далеко влево от кривой перехода алмаза в графит.



**Рис. 3.** Рассчитанные зависимости  $P_{amm}$  от температуры для времени отжига: 1 —  $t = 0$ , 2 —  $t = 30$  min, 3 —  $t = 300$  min, 4 —  $t = 3000$ , 5 —  $t = 30\,000$  min.

При невозможности получить давление  $\sim 10^{-6}$  Torr для отжига дефектов алмазов при высоких температурах проводят отжиг при параметрах не выше кривой графитизации ( $5 \cdot 10^{-6}$ ), а затем протравливают образцы в растворе  $H_2SO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$  при температуре  $200^\circ C$  в течение  $10 \div 15$  min, поскольку сам алмаз при такой температуре практически не травится [5].

Предложенные кривая графитизации и формула расчета давления остаточного воздуха при отжиге дефектов алмазов в диапазоне температур  $T < 2000$  K позволяют определить максимальное давление при наперед заданных температуре и времени отжига. При этом показано, что, например, отжиг при  $T = 600 \div 800^\circ C$  можно было бы провести только с помощью форвакуумного насоса при давлении  $10^{-3}$  Torr, что проще и дешевле, так как не требуется высоковакуумная откачка.

Рекомендуемое расчетное давление  $P_{amm}$  может быть при проведении отжига повышено при использовании графитового тигля, внутрь которого помещают алмазы и закрывают их графитовой крышкой, после

чего проводят отжиг [5]. При этом атмосфера, окружающая алмазы, обедняется кислородом вследствие поглощения его графитовым тиглем, тем самым устраняется причина образования графита на поверхности алмаза.

Работа поддержана МНТЦ (проект № 447).

## Список литературы

- [1] *Davies Gordon, Collins Alan T.* // *Diamond and Relat Mater.* 1993. N 2. P. 80–86.
- [2] *Природные алмазы России* / Под ред. В.Б. Кваскова. М., Полярон, 1997. 304 с.
- [3] *Андреев В.Д.* // *ФГТ.* 1999. Т. 4. С. 695–701.
- [4] *Мармер Э.Н.* Углеродистые материалы: Справочник. М.: Металлургия, 1973. 136 с.
- [5] *Лукасян М.А., Конорова Е.А.* // *Алмазы.* 1973. В. 1. С. 1–6.
- [6] *Конорова Е.А., Козлов С.Ф.* // *ФТП.* 1970. Т. 4. С. 1865–1871.
- [7] *Allers Lars, Collins Alan T., Hiscock Jonathan* // *Diamond and Relat Mater.* 1998. N 7. P. 228–232.
- [8] *Davies Gordon, Lawson Simon C., Collins Alan T.* et all. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 13157–13170.